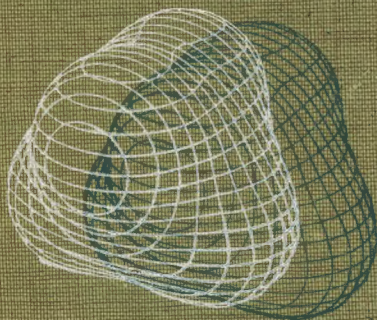


# CHIMIE CUANTICĂ

R. DAUDEL  
G. LEROY · D. PEETERS · M. SANA



EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

# Chimie cuantică

**Raymond Daudel**

*Centrul Național de Cercetare Științifică,  
Sorbona, Paris*

**Georges Leroy, Daniel Peeters,  
Michel Sana**

*Laboratorul de Chimie Cuantică,  
Universitatea Catolică din Louvain*

EDITURA ACADEMIEI  
REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA  
București, 1988

Această carte reprezintă traducerea lucrării *Quantum Chemistry* de Raymond Daudel, Georges Leroy, Daniel Peeters și Michel Sana, apărută la John Wiley & Sons în 1983

**Traducători :**

**Dr. Mihaela Hillebrand, Dr. Elena Volanschi și Dr. Cezar Bendic**

*Facultatea de Tehnologie Chimică*

*Institutul Politehnic București*

# Prefață

Prin constituirea chimiei cuantice, inițiată o dată cu publicarea în anul 1927, de către Heitler și London, a lucrării referitoare la explicarea, în cadrul mecanicii cuantice, a naturii legăturii chimice covalente din molecula de hidrogen, procesul de cunoaștere din domeniul chimiei a căpătat o nouă dimensiune. Niciodată străină față de modurile de abordare și demersurile fizicii, chimia își îngemăna acum mai strâns ca oricând evoluția și programele cu această știință, față de care se găsea într-o interesantă relație: mai întâi, aceea de beneficiar al unor concepte și metode ce s-au dovedit indispensabile unei înțelegeri adecvate a mecanismelor prin care substanțele, izolate sau în interacțiune, își păstrează sau, dimpotrivă, își pierd identitatea. Pe de altă parte, însă, dacă fizica și-a putut îngădui să zăbovească mai multă vreme asupra unor cazuri simple — ca atomul de hidrogen sau oscilatorul armonic — în a căror elementaritate noile concepte ale mecanicii cuantice găseau un teren propice de afirmare, acreditare și perfecționare, chimia era constrinsă de însăși varietatea domeniului ei de interes, ca și de orientările pragmatice care au animat întotdeauna pe slujitorii ei, să îndrăznească ieșirea din academismul cazurilor reductibile la modele pure, să forțeze prin ipoteze, artificii și aproximații cutezătoare, aplicarea roditoarei mecanici cuantice și la ansambluri de microparticule mult mai complexe decât cele îndeobște abordate de fizică. Succesele chimiei cuantice în această direcție vor rămîne în istoria științelor surori — fizica și chimia — drept un convingător exemplu de dialectică constructivă a raporturilor, de cooperare armonioasă și competiție creatoare.

Specificul fenomenelor chimice și fizico-chimice, marea diversitate și înaltul lor grad de complexitate, ca și numărul foarte mare și în continuă creștere al moleculelor la studiul cărora chimia cuantică este solicitată să-și aducă contribuția au făcut ca prezentarea metodelor sale să apeleze întotdeauna la abordări în care rigoarea științifică a trebuit să fie susținută de însemnate eforturi imaginative. Nu întîmplător, un fizician de prestigiul lui J. Ziman, califică munca de obținere a funcțiilor de undă electronice în sisteme atomice și moleculare complexe drept o delicată îmbinare între un meșteșug și o artă. În această privință, lucrarea de față aduce ample și edificatoare dovezi.

După publicarea, de-a lungul mai multor ani, a unei serii de lucrări deosebit de valoroase dedicate domeniului chimiei cuantice, printre ai cărui pionieri este consacrat cu îndreptățire, profesorul Raymond Daudel de la Sorbona, membru al Institutului Franței, fondator și director al Centrului de Mecanică Cuantică Aplicată, a cărui teză de doctorat, cu subiect din domeniul teoriei cuantice a legăturii chimice, a fost îndrumată de însuși creatorul mecanicii ondulatorii, fizicianul Louis de Broglie, a elaborat, în colaborare cu Georges Leroy, Daniel Peeters și Michel Sana de la Universitatea Catolică din Louvain, o sistematică și amplă lucrare avînd ca obiect



prezentarea stadiului actual al metodelor și aplicațiilor chimiei cuantice. Planul lucrării înscrie bogatul conținut al volumului în cadrul a trei mari secțiuni, dedicate respectiv fundamentelor chimiei cuantice, aplicațiilor sale la studiul structurii electronice a moleculelor și la investigarea proprietăților acestora, datorate poziției relative a nucleelor.

Prezentate cu minuție, de la principiile de calcul și pînă la interpretarea concretă a rezultatelor numerice, metodele chimiei cuantice își găsesc în acest volum expunerea potrivită unei asimilări temeinice, în vederea unei utilizări efective. În această privință, lucrarea realizată de eminentul fizician francez constituie o admirabilă călăuză și, totodată, un îndemn pentru cititor, de a aborda pe această cale cele mai stimulative aspecte teoretice ale chimiei moderne, în legătură cu care fizica își găsește un amplu cimp de aplicații și valorificare.

Lucrarea reputatului nostru coleg francez este însă mai mult decît atît: prin accentele ei epistemologice, prin asociații de idei erudite, printr-o cultivare măsurată a metaforei științifice în folosul expresivității unei expuneri astfel salvată de neajunsurile aridității, Chimia Cuantică ni se înfățișează drept un autentic act de cultură, amintindu-ne mereu că autorul ei este un intelectual de ample și intense preocupări, din care nu lipsesc etica actului de cunoaștere, interferențele disciplinare, sincretismele, dialogul și cooperarea culturilor și, nu în ultimul rînd, revelațiile artelor. Profilul acestei spiritualități se răsfrînge, de altfel, cu folos asupra vocației declarate și stilului adoptat de Academia Europeană de Științe, Arte și Litere, instituție ce și-a cucerit, de-a lungul existenței, un înalt și binemeritat prestigiu, pe care și-l datorează în largă măsură președintelui ei, profesorul Raymond Daudel.

Appropiat prin profesiune, ca și printr-o fructuoasă cooperare pe linia Academiei Europene, de profesorul Daudel — ale cărui sentimente prietenești față de țara noastră și-au găsit, în ultimii ani, numeroase și impresionante expresii — îmi este deosebit de plăcut să prezint cititorilor noștri de specialitate această lucrare, reprezentativă pentru opera științifică a autorului. Aflați în fața traducerii românești a celei de-a doua ediții, considerabil îmbogățită și actualizată prin comparație cu prima ediție — și ea calificată, la data apariției, drept un tratat de referință în domeniu — specialiștii vor prețui, fără îndoială, cuprinderea și consistența deosebită a lucrării.

Apreciind calitatea ediției realizate de Editura Academiei R. S. România sub competența îngrijire a profesorului Victor Sahini, membru corespondent al Academiei, exprim convingerea că volumul de față nu va întârzia să găsească în România publicul larg și receptiv pe care îl merită pe deplin.

Acad. prof. IOAN URSU

## *Prefață*

*Pentru a înțelege realizarea pe care o constituie prezentarea, în 1983, într-un volum de aproximativ 550 de pagini, a principiilor de bază, a teoriei și metodologiei generale, precum și a unui număr de rezultate esențiale ale chimiei cuantice, este suficient să remarcăm faptul că volumul are, practic, exact aceeași dimensiune ca și Chimia cuantică, publicată în 1959, de R. Daudel, R. Lefebvre și C. Moser, pentru care reprezintă o a doua ediție transformată.*

*În ultimii cincisprezece ani s-a asistat la o asemenea dezvoltare, sofisticare și diversificare a metodelor chimiei cuantice, la extinderea aplicării acestora în așa de multe direcții de explorare, la o abundență de rezultate în atât de multe domenii distincte, încât o asemenea realizare era, aprioric, improbabilă. Dar iată, domnii Daudel, Leroy, Peeters și Sana au realizat o sinteză remarcabilă a conceptelor, ideilor și metodelor de calcul actuale care conduc studiul structurii atomilor și moleculelor, în comportamentul lor static și dinamic.*

*A avea toate aceste date într-o prezentare clară, împreună cu referirile fundamentale la lucrările originale, într-un volum ușor de mînuit, reprezintă un instrument de lucru de o mare utilitate.*

*Sper că acest volum va fi folosit de toți chimiștii, în strădania lor de a înțelege ce sînt, de fapt, moleculele, și că îi va incita pe studenți pe calea explorărilor.*

Bernard Pullman

# Cuprins

Constante fizice generale	15
<b>Partea I: CHIMIE CUANTICĂ GENERALĂ</b>	
<b>1. Principii de bază și metode</b>	19
1.1. Despre mecanica ondulatorie	19
1.1.1. O primă privire asupra structurii mecanicii ondulatorii	19
1.1.2. Un exemplu simplu și detaliat de aplicare a mecanicii ondulatorii	23
1.2. Funcțiile de undă, conformația nucleară și structura electronică	26
1.2.1. Atomul de hidrogen	26
1.2.2. Molecula ionică de hidrogen	30
1.2.3. Atomul de heliu	32
1.2.4. Molecula de hidrogen	35
1.2.5. Structura atomilor polielectronici	38
1.2.6. Conceptul de legătură chimică; legături localizate și delocalizate	42
Bibliografie	49
<b>2. Calculul funcțiilor de undă</b>	50
2.1. Metode ce nu presupun localizarea electronilor	50
2.1.1. Modelul electronului independent pentru atomi; orbitale atomice	50
2.1.2. Modelul electronului independent pentru molecule; aproximația Born-Oppenheimer, orbitale moleculare	61
2.1.3. Îmbunătățirea orbitalelor atomice; metodele variaționale, orbitalele Slater, metoda cimpului selfconsistent pentru atomi	66
2.1.4. Aproximația LCAO, îmbunătățirea orbitalelor moleculare, metoda cimpului selfconsistent pentru molecule	74
2.1.5. Interacția configurațională	81
2.2. Metode ce presupun localizarea electronilor, funcții eveniment, matematizarea conceptului de legătură chimică	85
2.2.1. Analiza unei funcții de undă exacte în raport cu noțiunea de loje; eveniment determinant; matematizarea conceptului de legătură și proprietățile aditive ale moleculelor	85
2.2.2. Analiza funcțiilor de undă aproximative în raport cu conceptul de loje; orbitalele moleculare cele mai localizate, „dimensiunea” unui electron; legături covalente și dative	92
2.2.3. Împărțirea în loje, punct de plecare în calculul funcțiilor de undă elaborate	95
2.2.3.1. Cazul atomului	97
2.2.3.2. Reprezentarea corpurilor atomice și a perechilor neparticipante	98
2.2.3.3. Reprezentarea legăturilor localizate	99
2.2.3.4. Reprezentarea legăturilor delocalizate	101
2.2.3.5. Considerarea tuturor evenimentelor	102
2.2.4. Calcule semiempirice: metodele LCBO, LCVO și Del Rê	102
2.2.5. Calcule semiempirice: aproximațiile CNDO și Hückel extinsă	110
2.2.6. Calcule semiempirice: separarea $\pi$ , $\sigma$ , „piologie”, aproximația Pariser-Parr	117
Bibliografie	122
<b>3. O primă privire asupra structurii electronice a moleculelor</b>	125
3.1. Densitatea electronică și partiția Bader	125

3.1.1. Densitatea electronică în atomi și molecule . . . . .	125
3.1.2. Funcția diferență a densității electronice în molecule, $\delta(M)$ . . . . .	127
3.1.3. Partiția Bader . . . . .	132
3.2. Împărțirea în loje, transferabilitatea legăturilor, stereochimia și teoria lui Gillespie . . . . .	132
Bibliografie . . . . .	137

## Partea a II-a: METODE ȘI APLICAȚII ALE CHIMIEI CUANTICE

<b>4. Privire generală asupra metodelor ab initio în chimia cuantică . . . . .</b>	<b>141</b>
4.1. Calculul funcțiilor de undă electronice aproximative . . . . .	141
4.2. Calculul proprietăților moleculare . . . . .	148
4.2.1. Matricele de densitate . . . . .	148
4.2.2. Gteva proprietăți monoclectronice . . . . .	154
4.2.2.1. Densitatea electronică . . . . .	154
4.2.2.2. Analiza de populație Mulliken . . . . .	154
4.2.2.3. Funcția diferență pentru densitate $\delta(M)$ . . . . .	156
4.2.2.4. Proprietățile de spin . . . . .	156
4.2.2.5. Momentul de dipol . . . . .	158
4.2.2.6. Potențialul electrostatic molecular . . . . .	160
4.2.3. Proprietăți bielectronice . . . . .	161
4.2.4. Energia stărilor excitate și ionizate . . . . .	163
4.2.5. Nivelele energetice de rotație și vibrație . . . . .	165
4.2.5.1. Separarea mișcării de rotație de cea de vibrație . . . . .	166
4.2.5.2. Rezolvarea corectă folosind un anumit tip de potențial . . . . .	167
4.2.6. Proprietăți termodinamice . . . . .	170
4.2.6.1. Energia internă și entalpia . . . . .	170
4.2.6.2. Constantele de echilibru . . . . .	173
Bibliografie . . . . .	174
<b>5. Aplicații ale calculului chimiei cuantice . . . . .</b>	<b>175</b>
5.1. Seturi atomice și moleculare de bază . . . . .	175
5.1.1. Gteva considerații matematice . . . . .	175
5.1.2. Orbitale atomice și funcții de bază . . . . .	176
5.1.2.1. Orbitale de tip Slater (STO) . . . . .	177
5.1.2.2. Orbitale de tip gaussian (GTO) . . . . .	177
5.1.2.3. Funcții lobare . . . . .	179
5.1.3. Contractia funcțiilor de bază . . . . .	179
5.1.4. Transpunerea la molecule . . . . .	181
5.1.5. Ortogonalizarea funcțiilor de bază . . . . .	185
5.1.5.1. Procedul Schmidt de „ortonormalizare succesivă” . . . . .	185
5.1.5.2. Metoda lui Löwdin . . . . .	187
5.1.6. Alte transformări ale orbitalelor atomice — hibridizarea . . . . .	188
5.2. Integrale de tip gaussian . . . . .	193
5.2.1. Integrale în care intervine setul de bază atomic . . . . .	193
5.2.2. Integrale în care intervin funcții gaussiene [23]. . . . .	194
5.2.2.1. Teorema produsului . . . . .	194
5.2.2.2. Funcțiile gama complete și integralele corespunzătoare . . . . .	196
5.2.2.3. Integralele de acoperire . . . . .	197
5.2.2.4. Integralele energiei cinetice . . . . .	198
5.2.2.5. Integralele momentelor . . . . .	200

5.2.2.6. Transformarea Laplace	202
5.2.2.7. Integralele de potențial	203
5.2.2.8. Integralele de repulsie electronice	210
5.2.3. Cîteva caracteristici tehnice privind calcularea integralelor	215
5.2.4. Integralele moleculare	216
5.3. Metoda cîmpului selfconsistent	218
5.3.1. Problema cîmpului selfconsistent	218
5.3.2. Relația dintre soluțiile RHF și UHF pentru sistemele strat-deschis	221
5.3.3. Capacitatea de convergență a metodei SCF	222
5.3.4. Metoda extrapolării	224
5.3.5. Transformarea orbitalelor corespunzătoare	226
5.3.6. Privire generală asupra schemei logice a metodei SCF	227
5.3.7. Orbitalele SCF și localizabilitatea lor	228
5.3.8. Criterii de localizare	230
5.3.8.1. Criteriul intern Edminton-Ruedenberg	231
5.3.8.2. Criteriul intern von Niessen	231
5.3.8.3. Criteriul intern Boys	232
5.3.8.4. Criteriul extern Magnasco-Perico	232
5.3.8.5. Procedeele de localizare	233
5.4. Cîteva exemple practice	235
5.4.1. Atomul de hidrogen	235
5.4.2. Molecula de hidrogen: un exemplu simplu	240
5.4.2.1. Geometria nucleară	240
5.4.2.2. Setul atomic de bază	240
5.4.2.3. Integrale atomice	241
5.4.2.4. Procedeele de ortogonalizare Löwdin	244
5.4.2.5. Vectori de pornire (de probă) pentru procedeele SCF	245
5.4.2.6. Metoda cîmpului selfconsistent	246
5.4.2.7. Transformarea integralelor	247
5.4.2.8. Generarea de configurații	248
5.4.2.9. Calculul CI	249
5.4.2.10. Orbitale naturale	252
5.4.2.11. Cîteva proprietăți electronice ale moleculei de hidrogen	254
5.4.2.12. Cîteva comparații energetice	258
5.4.3. Molecula de hidrogen: ceva mai mult despre optimizare	259
5.4.3.1. Optimizarea	261
5.4.3.2. Curbele de energie potențială	262
5.4.3.3. Rotațiile și vibrațiile sistemului	264
5.4.3.4. Date termochimice	264
5.4.4. Un exemplu mai complicat de aplicare a metodei SCF	266
5.4.4.1. Molecula de apă	266
5.4.4.2. Radicalul hidroxil	269
Bibliografie	272
<b>6. Unele aplicații ale chimiei cuantice: de la calcule la concepte</b>	<b>275</b>
6.1. Analiza configurațională și conformațională	275
6.1.1. Conceptul structurii de echilibru	275
6.1.2. Stabilirea structurii de echilibru	277
6.1.3. O analiză conformațională	280
6.1.4. Compararea cu experimentul	281

6.1.4.1. Structura de echilibru	281
6.1.4.2. Rezultatele energetice	281
6.2. Structura electronică a moleculelor	282
6.2.1. Teoria lui Linnett	282
6.2.2. Metoda orbitalilor localizate	287
6.2.2.1. O privire generală asupra metodei de localizare Boys	287
6.2.2.2. Cîteva exemple de aplicare a metodei LMO	289
6.2.3. Metoda pseudolojelor	294
6.2.4. Alte metode	299
6.2.4.1. Modelul straturilor pentru sisteme diatomice	299
6.2.4.2. Metoda densității electronice	301
6.3. Tratarea teoretică a datelor termochimice	306
6.3.1. Călduri teoretice de reacție	306
6.3.2. Călduri semiempirice de reacție	309
6.3.3. Energii semiempirice de disociere a legăturilor	311
6.3.4. Conceptul de stabilitate	313
6.3.4.1. Expresiile energiei de stabilizare	314
6.3.4.2. Aplicații	316
6.4. Teoria cuantică a reactivității chimice	322
6.4.1. Considerații generale	322
6.4.2. Calculul constantei de viteză	323
6.4.2.1. Considerații generale privind reacțiile chimice	324
6.4.2.2. Teoria stării de tranziție	325
6.4.2.3. Teoria ciocnirilor	333
6.4.2.4. Asupra valabilității teoriei stării de tranziție	339
6.4.2.5. Tratarea stochastică	340
6.4.2.6. Concluzii	342
6.4.3. Mecanisme de reacție	342
6.4.3.1. Reacții cu extragere de hidrogen	342
6.4.3.2. Reacții care implică supermolecule mari	364
Bibliografie	379

## Partea a III-a : PĂTRUNZIND MAI ÎN ADÎNCIME ÎN MIȘCAREA NUCLEELOR

7. Noțiuni de bază	385
A. Hipersuprafețe de energie potențială	385
7.1. Funcția de coordonate nucleare	385
7.1.1. Aproximația Born-Oppenheimer	385
7.1.2. Sistemul de coordonate interne	387
7.2. Analiza suprafeței canonice de energie potențială	390
7.2.1. Punctele staționare	390
7.2.2. Structuri de echilibru	391
7.2.3. Structuri de tranziție	394
7.2.4. Procesul chimic elementar	397
7.2.5. Calea de reacție, punctele staționare și sistemul de coordonate	399
7.3. Derivatele de ordinul întâi și doi	402
7.3.1. Obținerea analitică a derivatelor	402
7.3.1.1. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul întâi	402
7.3.1.2. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul al doilea	406
7.3.2. Derivate numerice. Considerații generale	409
7.3.2.1. Problema fitării	409

7.3.2.2. Fitarea prin metoda celor mai mici pătrate . . . . .	411
7.3.2.3. Adecvarea modelului : o evaluare a posteriori . . . . .	412
7.3.2.4. Adecvarea modelului : o cunoaștere a priori . . . . .	413
7.3.2.5. Dezvoltarea polinomială . . . . .	415
7.3.3. Programarea experimentului . . . . .	316
7.3.3.1. Modele experimentale de ordinul întâi . . . . .	417
7.3.3.2. Modele experimentale de ordinul al doilea . . . . .	420
7.3.3.3. Modele experimentale de ordinul trei . . . . .	422
7.3.3.4. Un exemplu de programare a experimentului . . . . .	422
7.3.4. Alte tipuri de derivate numerice de ordinul al doilea . . . . .	423
7.4. Căutarea punctelor staționare . . . . .	424
7.4.1. Considerații generale . . . . .	424
7.4.2. Căutarea aleatoare . . . . .	424
7.4.3. Căutarea completă . . . . .	427
7.4.4. Programe experimentale evolutive . . . . .	428
7.4.4.1. Căutarea prin succesiune de simplexuri . . . . .	428
7.4.4.2. Stratul Doehlert . . . . .	430
7.4.5. Procesul pătratic convergent . . . . .	431
7.4.6. Căutarea fără evaluarea derivatelor . . . . .	432
7.4.7. Compararea eficienței modelelor . . . . .	435
B. Mișcarea poliatomică moleculară pentru sisteme stabile . . . . .	436
7.5. Tratarea clasică a vibratorului poliatomic pur armonice . . . . .	436
7.5.1. Ecuațiile diferențiale pentru mișcarea nucleelor . . . . .	436
7.5.2. Expresia energiei cinetice . . . . .	437
7.5.3. Expresia energiei potențiale . . . . .	439
7.5.4. Modurile normale de vibrație . . . . .	441
7.5.5. Metoda diagonalizării . . . . .	444
7.6. Tratarea clasică a mișcării de rotație-vibrație a moleculelor . . . . .	445
7.6.1. Partiția energiei cinetice . . . . .	445
7.6.2. Energia de translație a centrului de masă ( $T_t$ ) . . . . .	448
7.6.3. Energia cinetică de rotație ( $T_r$ ) . . . . .	448
7.6.4. Energia cinetică de vibrație ( $T_v$ ) . . . . .	450
7.6.5. Energia de cuplaj Coriolis ( $T_c$ ) . . . . .	450
7.6.6. Energia cinetică totală ( $T$ ) . . . . .	450
7.7. Tratarea clasică a moleculei de apă . . . . .	454
7.7.1. Moduri normale de vibrație . . . . .	454
7.7.2. Deplasarea izotopică . . . . .	457
7.7.3. Matricele Coriolis și de inerție . . . . .	458
7.8. Tratarea cuantică a vibrației poliatomice pure . . . . .	460
7.8.1. Ecuația nucleară generală . . . . .	460
7.8.2. Aproximația armonică . . . . .	461
7.8.3. Perturbația anarmonică . . . . .	463
7.8.4. Modelul de interacție . . . . .	466
7.8.5. Anumite valori caracteristice pentru mișcarea vibrațională . . . . .	468
7.9. Tratarea cuantică a moleculei de hidrogen . . . . .	470
7.9.1. Curba de energie potențială . . . . .	470
7.9.2. Tratarea armonică . . . . .	472
7.9.3. Tratarea perturbatoinală . . . . .	473
7.9.4. Modelul de interacție . . . . .	474

7.10. Tranziția de dipol electric în spectrul vibronic . . . . .	477
7.10.1. Coeficientul Einstein . . . . .	477
7.10.2. Coeficientul de absorbție în infraroșu . . . . .	478
7.10.3. Probabilități de tranziție . . . . .	479
7.10.4. Reguli de selecție pentru vibrație . . . . .	483
7.10.5. Derivatele momentului de dipol . . . . .	486
Bibliografie . . . . .	487
<b>8. Procesul chimic de coliziune . . . . .</b>	<b>489</b>
8.1. Suprafețele de energie potențială orientate dinamic . . . . .	489
8.2. Curbele de energie potențială pentru molecule diatomice . . . . .	489
8.3. Suprafețe de potențial pentru molecule triatomice . . . . .	493
8.3.1. Suprafețe de cîte doi atomi în moleculă (DIM) și procedee înrudite (LEPS) . . . . .	493
8.3.2. Funcția de tip „spline” . . . . .	496
8.3.3. Suprafețe triatomice nereactive . . . . .	498
8.4. Ilipersupefețele de energie potențială pentru molecule poliatomice . . . . .	499
8.4.1. Suprafața nereactivă . . . . .	500
8.4.2. Calea de reacție internă intrinsecă . . . . .	500
8.4.3. Suprafețele multidimensionale din jurul căii de reacție . . . . .	504
8.5. Ecuatiile de mișcare Hamilton . . . . .	506
8.5.1. Expresia energiei cinetice . . . . .	506
8.5.2. Ecuatiile de mișcare . . . . .	512
8.5.3. Traectoriile în spațiul fazelor . . . . .	515
8.6. Expresia clasică a constantei vitezei de reacție . . . . .	519
8.6.1. Frecvența ciocnirilor . . . . .	519
8.6.1.1. Volumul de reacție . . . . .	520
8.6.1.2. Funcția normalizată a densității de probabilitate a vitezei . . . . .	520
8.6.1.3. Funcția normalizată a densității de probabilitate de rotație-vibrație . . . . .	526
8.6.1.4. Funcția densității de probabilitate pentru coordonatele interne și orientările moleculare . . . . .	528
8.6.1.5. Frecvența totală a ciocnirilor . . . . .	530
8.6.2. Expresia constantei vitezei de reacție . . . . .	531
8.6.3. Calculul constantei vitezei de reacție . . . . .	532
8.6.3.1. Metoda de integrare Monte-Carlo . . . . .	532
8.6.3.2. Calculul secțiunii eficace totale . . . . .	534
8.6.3.3. Calculul constantei totale de viteză . . . . .	539
8.7. Dependența de temperatură a constantei vitezei de reacție . . . . .	542
8.7.1. Expresia de tip Arrhenius . . . . .	542
8.7.2. Teoria stării de tranziție. . . . .	545
8.7.3. Rezumat . . . . .	547
8.8. Un exemplu complex : supersistemul D1IF . . . . .	548
8.8.1. Suprafața de energie potențială și calea de reacție . . . . .	548
8.8.2. Traectoriile clasice pentru reacția $F + HD$ . . . . .	552
8.8.3. Constanta de viteză și dependența ei de temperatură . . . . .	554
Bibliografie . . . . .	558
Indice de autori . . . . .	561
Indice de subiecte . . . . .	567
Indice de substanțe . . . . .	579
Lista abrevierilor curente . . . . .	582



# Constante fizice generale

Viteza luminii în vid	$c$	2,997925 <sub>1</sub>	$\times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
Constanta gravitațională	$G$	6,670 <sub>5</sub>	$\times 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$
Sarcina elementară	$e$	1,60210 <sub>2</sub>	$\times 10^{-19} \text{ C}$
Numărul lui Avogadro	$N_A$	4,80298 <sub>7</sub>	$\times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$
Unitatea atomică de masă	$u$	6,02252 <sub>9</sub>	$\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Masa de repaus a electronului	$m_e$	1,6604 <sub>2</sub>	$\times 10^{-27} \text{ kg}$
Masa de repaus a protonului	$m_p$	9,10908 <sub>13</sub>	$\times 10^{-31} \text{ kg}$
Masa de repaus a nucleului	$m_p$	1,67252 <sub>3</sub>	$\times 10^{-27} \text{ kg}$
Constanta Faraday	$F$	1,67482 <sub>3</sub>	$\times 10^{-27} \text{ kg}$
Constanta lui Plank	$h$	9,64870 <sub>5</sub>	$\times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
	$\hbar = h/2\pi$	6,62559 <sub>16</sub>	$\times 10^{-34} \text{ Js}$
Constanta de structură fină	$\alpha = 2\pi e^2/hc$	1,054494 <sub>25</sub>	$\times 10^{-34} \text{ Js}$
Sarcina specifică a electronului	$e/m_e$	7,29720 <sub>3</sub>	$\times 10^{-3}$
Cuanta de flux magnetic	$h/e$	1,758796 <sub>6</sub>	$\times 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$
Constanta lui Rydberg	$R_\infty$	4,13556 <sub>4</sub>	$\times 10^{-15} \text{ Wb}$
Raza Bohr	$a_0$	1,0973731 <sub>1</sub>	$\times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Lungimea de undă Compton pentru electron	$h/m_e c$	5,29167 <sub>2</sub>	$\times 10^{-11} \text{ m}$
Raza electronului	$r_e = e^2/m_e c^2$	2,42621 <sub>2</sub>	$\times 10^{-12} \text{ m}$
Secțiunea eficace Thompson	$8\pi r_e^2/3$	2,81777 <sub>4</sub>	$\times 10^{-15} \text{ m}$
Lungimea de undă Compton pentru proton	$\lambda_{c,p}$	6,6516 <sub>2</sub>	$\times 10^{-29} \text{ m}^2$
Raportul giromagnetic pentru proton	$\gamma_p$	1,321398 <sub>13</sub>	$\times 10^{-15} \text{ m}$
Magnetotonul Bohr	$\mu_B$	2,675192 <sub>7</sub>	$\times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$
Magnetotonul nuclear	$\mu_N$	9,2732 <sub>2</sub>	$\times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$
Momentul magnetic al protonului	$\mu_p$	5,05050 <sub>13</sub>	$\times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$
Constanta gazelor	$R$	1,41049 <sub>1</sub>	$\times 10^{-26} \text{ JT}^{-1}$
		8,31434 <sub>35</sub>	$\times \text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constanta Boltzmann	$k$	1,38054 <sub>6</sub>	$\times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Prima constantă a radiației ( $2\pi\hbar c^3$ )	$c_1$	3,74150 <sub>9</sub>	$\times 10^{-16} \text{ Wm}^2$
A doua constantă a radiației ( $\hbar c/k$ )	$c_2$	1,43879 <sub>6</sub>	$\times 10^{-2} \text{ mK}$
Constanta Stefan-Boltzmann	$\sigma$	5,6697 <sub>10</sub>	$\times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$
Constanta de permitivitate ( $1/c^2\mu_0$ )	$\epsilon_0$	8,854184 <sub>7</sub>	$\times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$
Constanta de permeabilitate	$\mu_0$	$4\pi$	$\times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$
Accelerația gravitațională	$g$	9,80665	$\text{ms}^{-2}$
Caloria termochimică	cal	4,1840	J
Presiunea atmosferică normală	$P$	1,01325	$\times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
Litrul	l	1,000028	$\times 10^{-3} \text{ m}^3$
Zero grade Celsius	$^{\circ}\text{C}$	273,16	K

C = coulomb, u.e.s. = unități electrostatice, F = Farad, G = gauss, H = henry, Hz = hertz, J = joule, K = grad Kelvin, kg = kilogram, m = metru, N = newton, rad = radian, s = secundă, T = tesla, W = watt, Wb = weber

## Partea I

# Chimie cuantică generală

# Principii de bază și metode

## 1.1. Despre mecanica ondulatorie

### 1.1.1. O primă privire asupra structurii mecanicii ondulatorii

În cele ce urmează se presupune că cititorul posedă anumite cunoștințe de mecanică cuantică. De aceea conceptele de bază nu se vor mai reaminti.

Bridgman [1] a spus că un concept fizic este un set de operații. Noțiunea cantitativă de „lungime”, de exemplu, este echivalentă cu un set de operații care permite măsurarea lungimii. Din acest punct de vedere este utilă distincția între operații experimentale și operații raționale. Operațiile experimentale se execută în laborator folosind diferite aparate. Operațiile raționale se execută mental cu ajutorul hirtiei, creioanelor sau calculatoarelor electronice.

Mecanica ondulatorie se prezintă ca o metodă eficientă ce asociază operațiile raționale cu cele experimentale. Să presupunem că există dovezi experimentale care conduc la concluzia că la momentul  $t$  există un electron într-o anumită regiune a laboratorului. Dacă la acel timp, un mic contor de electroni este plasat într-un anumit punct  $M$  al acestei regiuni, există o anumită probabilitate ca să fie auzit un semnal corespunzător pătrunderii electronului în contor. Se poate deci asocia o funcție de undă de „probabilitate”,  $\Psi(M, t)$ , prezenței electronului într-un spațiu dat. Aceasta este unda de tip de Broglie [2], definită astfel încît probabilitatea  $dp$  de a găsi electronul în volumul elementar  $dv$  din jurul punctului  $M$  la momentul  $t$  să fie dată de ecuația :

$$dp = |\Psi(M, t)|^2 dv \quad (1.1)$$

Dacă se presupune că electronul se găsește în spațiul considerat, atunci probabilitatea de a găsi electronul în tot spațiul trebuie să fie egală cu unitatea. În consecință :

$$\int_{\mathbb{R}} |\Psi(M, t)|^2 dv = 1 \quad (1.2)$$

dacă se notează cu  $\mathbb{R}^3$  spațiul tridimensional.

Astfel, toate funcțiile de undă au o normă finită și aparțin unui ansamblu de funcții cu normă finită. Pe acest ansamblu de funcții se poate construi un spațiu vectorial în așa fel încît orice funcție să poată fi reprezentată ca un vector în acest spațiu, denumit spațiu Hilbert  $\mathcal{E}$ .

Mecanica ondulatorie asociază fiecărei operații de măsură a unei proprietăți electronice un operator asupra funcției de undă corespunzătoare.

În tabelul 1.1 sînt prezentați operatorii asociați cu proprietățile clasice.

Tabelul 1.1

Correspondența dintre mărimile clasice și operatorii mecanicii ondulatorii

Mărimi clasice		Operatori
Pозиție (coordonate)	$x$	$\hat{x}$
	$y$	$\hat{y}$
	$z$	$\hat{z}$
Masă	$m$	$\hat{m}$
Sarcină	$e$	$\hat{e}$
Constanta Plank	$h$	$\hat{h}$
Energie potențială	$V(x, y, z)$	$\hat{V}(x, y, z)$
Moment	$p_x$	$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$
	$p_y$	$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$
	$p_z$	$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$
Energie totală		$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$

Expresiile altor operatori pot fi obținute din operatorii din tabelul 1.1 pe baza următoarelor reguli : „Dacă o mărime clasică  $A$  este suma a două mărimi  $B$  și  $C$ , operatorul  $A_{op}$  va fi suma operatorilor  $B_{op}$  și  $C_{op}$ . Dacă mărimea clasică  $A$  este un produs a două mărimi  $B$  și  $C$ , atunci  $A_{op}$  va fi produsul operatorilor  $B_{op}$  și  $C_{op}$ .”

Pentru o mai mare rigurozitate ar fi necesară introducerea unui sistem mai complex de spații vectoriale, deoarece anumiți operatori din tabelul 1.1 (de exemplu  $x$ ,  $y$  sau  $z$ ) nu au vectori proprii într-un spațiu Hilbert,  $\mathcal{E}$ . Acest sistem de spații vectoriale trebuie să conțină :

a) un spațiu nuclear  $N$  pe care se poate defini o familie de produse scalare între care există anumite relații specifice. Acest spațiu trebuie să cuprindă funcții rapid descrescătoare ;

b) spațiul Hilbert  $\mathcal{E}$  ;

c) spațiul dual al spațiului  $N$ , notat cu  $N^*$ . Acest „dual” poate fi spațiul funcțiilor de distribuție. În acest spațiu, un operator ca  $x$ , are vectori proprii ce reprezintă măsurile Dirac.

Tabelul 1.1 poate fi folosit pentru a găsi și o altă expresie a operatorului asociat cu valoarea experimentală a energiei electronului. Energia clasică se poate scrie sub forma :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 + V(x, y, z) \quad (1.3)$$

în care  $v$  reprezintă viteza particulei și  $V(x, y, z)$  energia potențială. Se poate, de asemenea, scrie :

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \quad (1.4)$$

Operatorul corespunzător, denumit *operatorul hamiltonian*  $H$ , va fi deci :

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (1.5)$$

Teoria va fi consistentă dacă (și numai dacă) efectul operatorului  $H$  asupra funcției de undă este echivalent cu efectul celui alt operator al energiei  $-(\hbar/2\pi i) (\partial/\partial t)$ , respectiv dacă :

$$H\Psi(M, t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial\Psi(M, t)}{\partial t} \quad (1.6)$$

Ecuția (1.6) este ecuația undelor și trebuie satisfăcută de orice funcție de undă.

În anumite cazuri simple, rezultatul acțiunii unui operator  $A_{op}$  asupra funcției de undă  $\Psi$  este o altă funcție, aparținând aceluiași spațiu  $E$ .

$$A_{op}\Psi = \Phi \quad (1.7)$$

Dacă funcția rezultată  $\Phi$  este proporțională cu  $\Psi$  ( $\Phi = \alpha\Psi$ ), se spune că funcția  $\Psi$  este o funcție proprie a operatorului și constanta de proporționalitate  $\alpha$  este o valoare proprie a acestui operator. Ecuția (1.7) devine

$$A_{op}\Psi = \alpha\Psi \quad (1.8)$$

Unui operator dat  $A_{op}$  îi va corespunde un set de valori proprii  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots$ , care va fi notat  $\{\alpha_i\}$ . Acest set de numere se numește *spectrul operatorului*.

*Primul principiu al mecanicii ondulatorii* afirmă că *șirul de valori posibile, măsurate pentru o anumită mărime  $A$  constă din spectrul operatorului  $A_{op}$  asociat respectivei mărimi, pe baza regulilor stabilite anterior*. De exemplu, valorile posibile pentru energia unui electron descris de hamiltonianul  $H$  sînt date de șirul valorilor proprii  $E_i$  care satisfac ecuația :

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1.9)$$

Aceasta este ecuația lui Schrödinger [3].

Din toate acestea rezultă că mecanica ondulatorie stabilește un izomorfism între un ansamblu de șiruri de operații experimentale și un ansamblu de șiruri de operații raționale.

Să considerăm un electron ce se mișcă în câmpul unei sarcini electrice fixe,  $+e$ . Un astfel de sistem reprezintă un model adecvat pentru atomul de hidrogen. Dacă se notează cu  $r$  distanța de la sarcină la punctul  $M$ , energia potențială a electronului situat în acest punct este :

$$V(r) = - \frac{e^2}{r} \quad (1.10)$$

Ecuatia lui Schrödinger poate fi scrisă explicit sub forma :

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi_i(M, t) - \frac{e^2}{r} \Psi_i(M, t) = E_i \Psi_i(M, t) \quad (1.11)$$

unde  $\Delta$  (denumit operatorul Laplace) reprezintă suma derivatelor de ordin doi :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (1.12)$$

Matematic, se poate arăta că singurele valori  $E$ , care conduc la soluții convenabile sînt cele care satisfac ecuația :

$$E_i = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (1.13)$$

unde  $n$  este un număr întreg, denumit *număr cuantic total*. Astfel, orice determinare a energiei atomului de hidrogen va conduce la o valoare  $E_i$  care satisface ecuația (1.13).

Fie  $\Psi(M, t)$  funcția de undă a unui electron și  $A$  o proprietate a acelui electron. În consecință, vom considera operatorul corespunzător  $A_{op}$  și ecuația :

$$A_{op} f_i(M, t) = \alpha_i f_i(M, t) \quad (1.14)$$

care definește funcțiile proprii  $f_i$ , și valorile proprii  $\alpha_i$  care coincid cu valorile posibile pentru  $A$  (principiul întâi).

În cazurile simple, funcția  $\Psi(M, t)$  poate fi dezvoltată ca o combinație liniară a diferitelor funcții proprii :

$$\Psi(M, t) = \sum_i C_i(t) f_i(M, t) \quad (1.15)$$

*Principiul al doilea stabilește că probabilitatea  $p_i$  de a găsi valoarea  $\alpha_i$  ca o măsură a proprietății  $A$  la timpul  $t$  este :*

$$p_i = |C_i(t)|^2 \quad (1.16)$$

De aceea, dacă funcția de undă  $\Psi(M, t)$  coincide cu una din funcțiile proprii ale hamiltonianului  $H$  se poate scrie :

$$\Psi(M, t) = \Psi_i(M, t) \quad (1.17)$$

Deci, probabilitatea de a găsi energia  $E_i$  este egală cu unitatea. *Fîind siguri că energia electronului este  $E_i$ , se spune că electronul se găsește într-o stare staționară.*

### 1.1.2. Un exemplu simplu și detaliat de aplicare a mecanicii ondulatorii

Să ne imaginăm un electron constrîns să se deplaseze în lungul unui segment de dreaptă de lungime  $l$  cu originea în punctul  $O$ . În acest spațiu monodimensional, ecuația lui Schrödinger se reduce la :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Psi_i(M, t)}{dx^2} + V(M)\Psi_i(M, t) = E_i\Psi_i(M, t) \quad (1.18)$$

pentru  $0 < x < l$ , dacă  $x$  reprezintă coordonata lui  $M$ . Se presupune că  $V(M)$  are o valoare constantă în acest interval. Pentru a asigura existența electronului în lungul segmentului, este necesară introducerea unui potențial  $V(M)$  care să tindă către infinit cînd  $x$  tinde către limitele segmentului,  $0$  sau  $l$ . Deoarece un potențial poate fi definit pînă la o constantă aditivă,  $V(M)$  poate fi considerat zero pentru  $0 < x < l$ . Ecuația (1.18) devine :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \frac{d^2\Psi_i}{dx^2} = E_i\Psi_i \quad \text{pentru } 0 < x < l \quad (1.19)$$

Soluția acestei ecuații este :

$$\Psi_i(x, t) = k(t) \sin(a_i x + b) \quad (1.20)$$

Introducînd această expresie în (1.19) se obține ușor următoarea ecuație :

$$E_i = \frac{\hbar^2 a_i^2}{8\pi^2 m} \quad (1.21)$$

Ținînd seama de comportarea ecuației (1.18) cînd  $x$  tinde către  $0$  sau  $l$ , rezultă că numai anumite funcții definite de ecuația (1.20) sînt convenabile fizic. Al doilea membru al ecuației (1.18) este întotdeauna finit.

De aceea, cînd  $x$  tinde către  $0$  sau  $l$ , primul membru al ecuației *trebuie* să fie de asemenea finit; deoarece derivata de ordin 2 a funcției  $\Psi_i$  rămîne finită și  $V$  tinde către infinit,  $\Psi_i$  trebuie să tindă către  $0$ . De aceea este necesar ca :

$$a_i l = n_i \quad \text{și} \quad b = q\pi \quad (1.22)$$



$n_i$  și  $q$  fiind numere întregi. Ecuațiile (1.21) și (1.22) conduc la :

$$E_i = \frac{n_i^2 h^2}{8ml} \quad (1.23)$$

și orice valoare măsurată a energiei electronului va aparține șirului de numere  $E_i$  dat de ecuația (1.23). Această discuție simplă arată originea numărului cuantic de tipul  $n_i$ . Forma funcției de undă fiind independentă de valoarea lui  $q$ , se va selecta valoarea :

$$q = 0$$

Funcția proprie devine acum :

$$\Psi_i(x, t) = k(t) \sin \frac{n_i \pi}{l} x \quad (1.24)$$

Pentru a obține forma dependenței  $k(t)$  se va considera o stare staționară a electronului pentru care funcția de undă coincide cu funcția proprie  $\Psi_i$ . Astfel,  $\Psi_i$  va trebui să fie soluție a ecuației undelor :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_i = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} \quad (1.25)$$

Dar :

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial k(t)}{\partial t} \sin \frac{n_i \pi}{l} x \quad (1.26)$$

și

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2 \Psi_i}{dx^2} = E_i k(t) \sin \frac{n_i \pi}{l} x \quad (1.27)$$

Astfel vom avea :

$$E_i k(t) = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial k(t)}{\partial t} \quad (1.28)$$

ceea ce implică :

$$k(t) = N e^{-(2\pi i / \hbar) E_i t} \quad (1.29)$$

în care  $N$  este o constantă. Funcția de undă asociată unui electron constrins să se deplaseze în limitele segmentului va fi în final :

$$\Psi_i(x, t) = N \sin \frac{n_i \pi}{l} x e^{-(2\pi i / \hbar) E_i t} \quad (1.30)$$

Probabilitatea de a găsi electronul între  $x$  și  $x + dx$  este dată de formula :

$$dp = |\Psi_i|^2 dx \quad (1.31)$$

și densitatea de probabilitate  $\rho(x, t)$  :

$$\rho(x, t) = \frac{dp}{dx} = |\Psi_i|^2 \quad (1.32)$$

Deoarece  $\Psi_i$  este o funcție de variabilă complexă, pătratul modulului  $|\Psi_i|^2$  poate fi scris sub forma :

$$|\Psi_i|^2 = \Psi_i \Psi_i^* \quad (1.33)$$

dacă  $\Psi_i^*$  reprezintă funcția complex conjugată a lui  $\Psi_i$ . De aceea :

$$\rho(x, t) = |\Psi_i|^2 = N^2 \sin^2 \frac{n_i \pi}{l} x e^{-(2\pi i/h) E_i t} e^{+(2\pi i/h) E_i t} = N^2 \sin^2 \frac{n_i \pi}{l} x \quad (1.34)$$

Relația (1.34) arată că densitatea electronică pentru o stare staționară nu depinde de timp. Figura 1.1 arată modul în care  $\Psi_i(x, t)$  depinde de  $x$ .

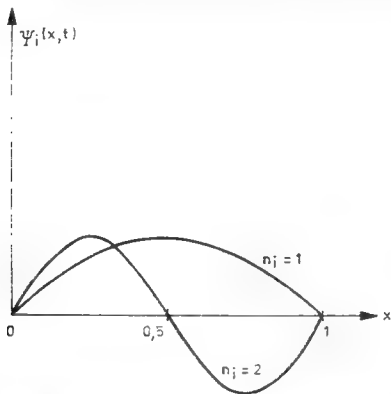


Fig. 1.1. — Variația funcției de undă  $\Psi$  cu coordonata  $x$ .

Dacă electronul se găsește în starea fundamentală ( $n_i = 1$ ) densitatea electronică  $\rho$  se anulează pentru  $x = 0$  și  $x = 1$  și atinge un maxim pentru  $x = 1/2$ . Pentru starea excitată corespunzătoare lui  $n_i = 2$ , densitatea  $\rho$  este zero pentru  $x = 0$ ,  $x = 1/2$  și  $x = 1$ . Numărul de noduri al funcției de undă și deci numărul de noduri al densității electronice  $\rho$  crește cu creșterea energiei electronului.

## 1.2. Funcțiile de undă, conformația nucleară și structura electronică

### 1.2.1. Atomul de hidrogen

Înainte de a discuta detaliile tehnice ale calculului funcțiilor de undă moleculare vor fi analizate *principiile de bază* ale structurii electronice și conformației nucleare a moleculelor. Cea mai simplă moleculă monoatomică este atomul de hidrogen! Se vor discuta, deci, anumite aspecte ale funcției de undă electronice asociate cu acest atom.

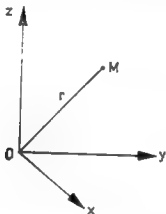


Fig. 1.2. — Coordonatele punctului M.

În principiu, atomul de hidrogen reprezintă o problemă de două corpuri, dar din fericire pentru acest sistem teorema centrului de greutate se aplică și în cadrul mecanicii ondulatorii [4]. De aceea, studiul mișcării a două particule poate fi împărțit în: a) studiul mișcării centrului de greutate și b) studiul mișcării electronului în raport cu nucleul. Să considerăm un sistem clasic de coordonate și un punct M. Fie  $r$  distanța dintre acest punct și originea sistemului de coordonate (fig. 1.2).

Ecuția lui Schrödinger pentru mișcarea relativă este :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta \Psi_i(M, t) - \frac{e^2}{r} \Psi_i(M, t) = E_i \Psi_i(M, t) \quad (1.35)$$

în care  $\mu$  reprezintă masa redusă \*) :

$$\mu = \frac{m M}{m + M} \quad (1.36)$$

Densitatea probabilității de a găsi nucleul în origine și electronul în punctul M este :

$$\rho(M) = |\Psi(M, t)|^2 \quad (1.37)$$

\*)  $m$  reprezintă masa electronului și  $M$  masa nucleului.

pentru o stare staționară. Deoarece  $m$  este foarte mic în raport cu  $M$  se poate înlocui  $\mu$  cu  $m$ . Ecuația care rezultă :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta \Psi_i(\mathbf{M}, t) - \frac{e^2}{r} \Psi_i(\mathbf{M}, t) = E_i \Psi_i(\mathbf{M}, t) \quad (1.38)$$

este identică cu cea care reprezintă mișcarea electronului în cimpul unei sarcini electrice fixe  $+e$ .

Considerind o stare staționară a unui electron legat, energia  $E_i$  va fi negativă. Se știe că în acest caz valorile proprii îndeplinesc condiția :

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 \hbar^2} \quad (1.39)$$

în care  $n$  reprezintă un număr întreg, *numărul cuantic total*. Orice determinare a energiei atomului de hidrogen (în orice stare legată) va da una din valorile  $E_n$ .

Dacă  $n = 1, 2, 3, \dots$ , se spune că electronul se găsește în *stratul*  $K, L, M, N$  al atomului de hidrogen. Noțiunea de strat este deci echivalentă cu noțiunea de energie.

Funcțiile proprii vor fi :

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{M}) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) \quad (1.40)$$

în care  $l, m$  sînt numere întregi (sau zero) care îndeplinesc condițiile :

$$0 \leq l \leq n \quad \text{și} \quad -l \leq m \leq l$$

Partea radială a funcției  $\Psi$  este corelată cu funcțiile Laguerre, iar partea unghiulară cu funcțiile Legendre, analizate în multe cărți [5].

Funcția de undă corespunzătoare va fi deci :

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{M}, t) = R_{n,l}(r) \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi) e^{-i(E_n/\hbar)t} \quad (1.41)$$

Se vede că pentru o valoare dată a lui  $n$ , deci pentru o valoare dată a energiei, există diferite funcții de undă posibile. *Energia este degenerată*. Se observă că numărul de funcții de undă independente asociate cu o energie dată  $E_n$  este  $n^2$  (regula lui Stoner). Dacă  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , starea electronului se notează cu  $s, p, d, f, \dots$ . Dacă  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$ , starea electronului se notează cu  $\sigma, \pi, \delta, \varphi, \dots$ . În cadrul acestei notații, funcția  $\Psi_{2,1,0}$  este o funcție  $L, p, \sigma$ .

Funcția  $K, s, \sigma$  are forma simplă :

$$\Psi_{1,0,0} = -\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \quad (1.42)$$

în care :

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \quad (1.42)$$

De aceea, probabilitatea  $dp$  de a găsi un electron în volumul  $dv$ , la o distanță  $r$  de nucleu, este :

$$dp = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} dv \quad (1.43)$$

Figura 1.3 arată forma acestei funcții. Se observă că probabilitatea de a găsi electronul într-un punct dat din spațiu este maximă în imediata vecinătate a nucleului. Acest rezultat este în contradicție cu teoria lui Bohr, conform căreia electronii se mișcă pe o orbită circulară de rază  $a_0$ .

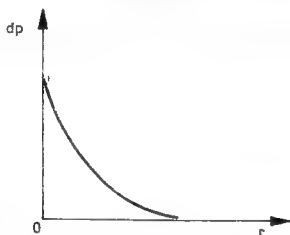
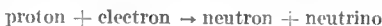


Fig. 1.3. — Variația probabilității în funcție de raza  $r$ .

Descrierea prin mecanica ondulatorie a atomului de hidrogen i-a determinat pe Yukawa și Sakata [6] să prevadă posibilitatea următoarei reacții nucleare de captură a unui electron dintr-un atom, de către un nucleu :



Acest fenomen de captură a fost descoperit doi ani mai târziu de către Alvarez [7]. Deoarece cîmpul nuclear de tip Fermi, responsabil de captura electronului, se anulează la distanțe foarte mici de nucleu ( $10^{-12}$  cm), s-a putut trage concluzia că electronul se apropie foarte mult de nucleu în concordanță cu rezultatele mecanicii ondulatorii. Dacă teoria lui Bohr ar fi fost corectă, captura ar fi fost imposibilă, deoarece raza Bohr  $a_0$  fiind de ordinul  $0,5 \cdot 10^{-8}$  cm, este de 10 000 de ori mai mare decît domeniul de valori al cîmpului nuclear de tip Fermi. Trebuie arătat, de asemenea, că din motive energetice captura electronului nu are loc în cazul hidrogenului, dar există ca proces cunoscut în cazul izotopului.  ${}^7_4\text{Be}$  care se dezintegrează conform reacției :



timpul de înjumătățire al acestei specii radioactive fiind de ordinul a 50 de zile.

Folosind funcția (1.41) se poate calcula valoarea medie  $r$  a distanței electron-nucleu :

$$\bar{r} = n^2 a_0 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\} \quad (1.44)$$

Se observă că  $\bar{r}$  crește rapid cu  $n$ , dar pentru un anumit strat, descrește cu  $l$ . Se arată de asemenea că :

$$\overline{\left( \frac{1}{r} \right)} = \frac{1}{a_0 n^2}$$

De aceea, valoarea medie a energiei potențiale  $\bar{V}_n$  a electronului este :

$$\bar{V}_n = \overline{\left( -\frac{e^2}{r} \right)} = -\frac{e^2}{a_0 n^2} = -\frac{4\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \quad (1.45)$$

Deci :

$$E_n = -\frac{1}{2} \bar{V}_n \quad (1.46)$$

ceea ce arată că *teorema virialului* se aplică în mecanica ondulatorie, energia fiind jumătate din valoarea medie a energiei potențiale. Valoarea medie a energiei cinetice  $\bar{T}_n$  este dată de expresia :

$$\bar{T}_n = -E_n \quad (1.47)$$

Pentru a face distincția între legături localizate și legături delocalizate, trebuie discutat gradul de localizare al electronului în atomul de hidrogen. Se poate considera [8] că un șir de funcții normalizate  $f_i(\mathbf{M})$  este localizat într-un ansamblu de volum  $V_i$  care nu au puncte comune, cu o precizie cel puțin egală cu  $\varepsilon$ , dacă :

$$\int_{V_i} |f_i|^2 d\mathbf{v} \geq 1 - \varepsilon \quad (1.48)$$

pentru orice  $i$  \*). Dacă se consideră două funcții  $\Psi_{1,0,0}$  și  $\Psi_{2,0,0}$  și  $V_1$  reprezintă volumul interior unei sfere de rază 1,67 Å iar  $V_2$  este restul de spațiu, este simplu de arătat că :

$$\int_{V_1} |\Psi_{1,0,0}|^2 d\mathbf{v} \geq 0,92 \quad (1.49)$$

$$\int_{V_2} |\Psi_{2,0,0}|^2 d\mathbf{v} \geq 0,92 \quad (1.50)$$

\*; Într-o formulare matematică mai riguroasă :

$$\exists \{V_i\}, \text{ m\aa s } (V_i \cap V_j) \neq \emptyset, \forall i \Rightarrow \langle f_i | f_i \rangle_{V_i} \geq 1 - \varepsilon$$

Deci, cele două funcții sînt localizate cu o precizie de 8% în cele două volume  $V_1$  și  $V_2$ .

*Un studiu general al mulțimii de funcții  $\Psi_{n,l,m}$  arată că funcțiile ce corespund straturilor diferite pot fi precis localizate în volume separate, în timp ce acelea care aparțin electronilor aceluiași strat nu pot fi localizate astfel.*

În încheiere, trebuie amintit pe scurt în ce mod densitatea electronică depinde de unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$ . Pentru valori mici ale lui  $l$  și  $m$ , părțile unghiulare ale funcțiilor  $\Psi_{n,l,m}$  sînt date de relațiile :

$$\text{Pentru un electron } s : \quad \Theta_{0,0}\Phi_0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \quad (1.51)$$

$$\text{Pentru un electron } p : \quad \left\{ \begin{array}{l} \Theta_{1,0}\Phi_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos\theta \\ \Theta_{1,\pm 1}\Phi_{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \end{array} \right. \quad (1.52)$$

Distribuția electronică pentru o stare  $s$  nu depinde de unghiurile  $\theta$  și  $\varphi$  și prezintă o *simetrie sferică*. Distribuția electronică pentru o stare  $p\sigma$  are un maxim pentru  $\theta = 0$  sau  $\theta = \pi$ , adică în lungul axei  $z$ ; apare astfel o anumită concentrare a densității electronice în jurul acestei axe. Spre deosebire de aceasta, densitatea electronică pentru o stare  $p\pi$  este în special localizată în vecinătatea planului  $x, y$  ( $\theta = \pi/2$ ).

### 1.2.2. Molecula ionică de hidrogen

Cea mai simplă moleculă diatomică, molecula ionică de hidrogen reprezintă o problemă de trei corpuri. Conform aproximației Born-Oppenheimer, se poate însă împărți calculul funcției de undă în două etape. Această aproximație, ce va fi analizată în paragraful 2.1.2, se bazează pe valoarea mult mai mare a maselor nucleare față de masa electronului. Aceasta face posibil ca în multe cazuri să se poată calcula o funcție de undă electronică considerînd nucleele fixe și apoi, în etapa următoare, să se țină cont de mișcarea nucleelor.

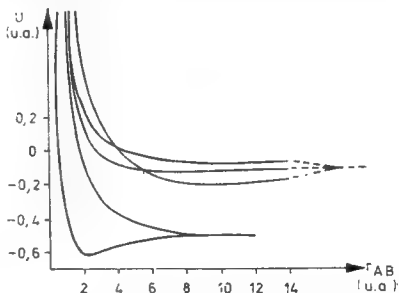
Aplicînd acest procedeu moleculei ionice de hidrogen  $H_2^+$ , în prima etapă a calculului se înlocuiesc nucleele cu două sarcini electronice  $+e$  fixate arbitrar în punctele A și B. Se notează cu  $r_{AB}$ ,  $r_A$ ,  $r_B$  distanța dintre punctele A și B, distanța dintre un punct M și A, și respectiv distanța dintre M și B. Ecuația electronică pentru stările staționare este :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta \Psi_i(M, t) + \left( \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \Psi_i(M, t) = U_i \Psi_i(M, t) \quad (1.54)$$

Această ecuație poate să fie rezolvată pentru orice alegere a punctelor A și B, obținîndu-se o mulțime de valori proprii  $U_i$  și o mulțime de funcții proprii  $\Psi_i$ . Deci atît  $U_i$  cît și  $\Psi_i$  vor depinde de  $r_{AB}$ . În figura 1.4 se prezintă

variația citorva funcții  $U_i(r_{AB})$  obținute prin rezolvarea ecuației (1.54) pentru diferite valori ale distanțelor  $r_{AB}$  [9]. Se observă că anumite curbe prezintă un minim pentru o anumită valoare  $r_{AB}$ ; aceste curbe corespund

Fig. 1.4. — Variația energiilor  $U$  în funcție de distanța interatomică  $r_{AB}$ . Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.



stărilor electronice stabile; astfel, curba corespunzătoare energiei  $U_1(r_{AB})$  (funcțiile sînt clasificate în ordinea crescîndă a valorilor proprii pentru o valoare arbitrară a lui  $r_{AB}$ ) prezintă un minim pentru :

$$r_{AB} = 1,06 \text{ \AA} (\approx 2 \text{ unități atomice})$$

Această distanță se numește distanță de echilibru,  $r_e$ . Această valoare coincide exact cu valorile obținute experimental pentru distanța medie între nucleele de hidrogen în starea fundamentală a moleculei de  $H_2^+$ . De aceea, mecanica ondulatorie poate fi folosită pentru determinarea conformației nucleare a unei molecule într-o anumită stare electronică. În principiu, trebuie doar rezolvată o ecuație de tipul (1.54) și găsite pozițiile nucleelor care minimizează energia  $U_i$  corespunzătoare.

Pornind de la distanța de echilibru  $r_e$  și separînd nucleele la infinit, molecula va fi disociată pentru a forma sistemul  $H + H^+$ . Diferența de energie corespunzătoare :

$$D_e = U_i(\infty) - U_i(r_e) \quad (1.55)$$

se numește energie de disociere electronică. Această energie nu este echivalentă cu energia de disociere experimentală, deoarece mișcarea nucleelor nu a fost luată în considerare; totuși, se poate obține  $D_e$  din rezultatele experimentale. În cazul stării fundamentale, calculele teoretice reprezentate în figura 1.4 conduc la :

$$D_e = U_i(\infty) - U_i(1,06) = 2,7773 \text{ eV}^*) \quad (1.56)$$

Această valoare concordă foarte bine cu datele experimentale.

Figura 1.4 arată că pentru anumite stări electronice, energia  $U_i$  nu prezintă valori minime, curbele de energie fiind repulsive. Stările corespunzătoare sînt nestabile și molecula se disociază spontan.

\*) Electronvol și.



Cu ajutorul funcțiilor proprii  $\Psi_i$  se poate calcula densitatea electronică  $\rho(M)$  :

$$\rho_i(M) = |\Psi_i|^2 \quad (1.57)$$

În figura 1.5 se prezintă rezultatele unui astfel de calcul pentru starea fundamentală a moleculei ionice de hidrogen,  $H_2^+$ , cînd distanța internucleară coincide cu distanța de echilibru  $r_e$ . Curba superioară prezintă

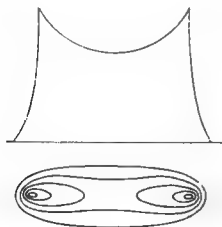


Fig. 1.5. — Densitatea electronică în lungul axei internucleare și într-un plan ce conține această axă. Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

valoarea funcției în lungul unei linii ce trece prin cele două nuclee. Figura de jos prezintă liniile de contur pentru valorile de 0,9 ; 0,8 ; ... ; 0,1 ori valoarea maximă. Se poate vedea că (la fel ca în cazul atomului de hidrogen) densitatea electronică prezintă un maxim în dreptul nucleelor. Se poate observa, de asemenea, că electronul rămîne aproape întotdeauna 'între' nuclee într-un spațiu redus, de forma unei țigări. Aceasta reprezintă imaginea simplă a legăturii chimice dată de mecanica ondulatorie. Electronul este atras de nuclee. Această atracție compensează forțele repulsive care tind să separe nucleele. Mișcarea rezultantă a electronului este prezentată în figura 1.5 pentru o distanță între nuclee de 1,06 Å. Mișcarea nucleelor va fi descrisă în continuare.

### 1.2.3. Atomul de heliu

Atomul de heliu poate fi tratat ca o problemă de două corpuri dacă se folosește un model în care nucleul este înlocuit printr-o sarcină fixă  $+2e$ , aproximație justificată de valoarea mult mai mare a masei nucleului față de masa electronului. Notînd cu  $r_a$ ,  $r_b$ ,  $r_{ab}$ , distanța dintre sarcina  $2e$  și un punct  $M_a$ , distanța dintre sarcina  $2e$  și un punct  $M_b$  și distanța dintre cele două puncte  $M_a$ ,  $M_b$ , ecuația lui Schrödinger devine :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_a \Psi_i(M_a, M_b) - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_b \Psi_i(M_a, M_b) + \left( \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b} \right) \Psi_i(M_a, M_b) = \\ = E_i \Psi_i(M_a, M_b) \end{aligned} \quad (1.58)$$

în care :

$$\Delta_a = \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}x_a^2} + \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}y_a^2} + \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}z_a^2} \quad (1.59)$$

$$\Delta_b = \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}x_b^2} + \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}y_b^2} + \frac{\dot{c}^2}{\dot{c}z_b^2}$$

și  $x_a, y_a, z_a$  reprezintă coordonatele punctului  $M_a$  iar  $x_b, y_b, z_b$  coordonatele punctului  $M_b$ .

Probabilitatea de a găsi simultan electronul 1 în volumul  $dv_a$  din jurul punctului  $M_a$  și electronul 2 în volumul  $dv_b$  din jurul punctului  $M_b$ , pentru starea staționară a atomului de heliu descrisă de funcția de undă :

$$\Psi_{ii}(M_a, M_b, t) = \Psi_i(M_a, M_b) e^{-(2\pi i/\hbar) E_i t} \quad (1.60)$$

este dată de :

$$dp_{12} = |\Psi_i(M_a, M_b)|^2 dv_a dv_b \quad (1.61)$$

Probabilitatea  $dp_{21}$  de a găsi electronul 2 în  $dv_a$  și electronul 1 în  $dv_b$  este :

$$dp_{21} = |\Psi_i(M_b, M_a)|^2 dv_a dv_b \quad (1.62)$$

*În relațiile de mai sus s-a notat prin convenție ca prim punct în  $\Psi$  cel care caracterizează primul electron și ca al doilea punct, cel corespunzător poziției celui de-al doilea electron.*

Deoarece operatorul lui Hamilton este simetric în raport cu cele două puncte  $M_a$  și  $M_b$ , funcția  $\Psi$  va fi simetrică sau antisimetrică la o permutare a electronilor între aceste puncte, comportarea depinzînd de valoarea  $E_i$  \*) :

$$\Psi(M_a, M_b) = \pm \Psi(M_b, M_a), \quad (1.63)$$

deci :

$$dp_{12} = dp_{21} \quad (1.64)$$

în concordanță cu principiul indiscernabilității : *toți electronii unui sistem joacă același rol în cadrul sistemului.*

Ca o consecință a proprietăților de simetrie ale funcțiilor  $\Psi_i$ , calculînd valoarea medie a distanței dintre electronul 1 și nucleu,  $\bar{r}_1$  :

$$\bar{r}_1 = \int \Psi^*(M_a, M_b) r_a \Psi(M_a, M_b) dv_a dv_b \quad (1.65)$$

și, respectiv, valoarea medie  $\bar{r}_2$  corespunzătoare distanței dintre electronul 2 și nucleu :

$$\bar{r}_2 = \int \Psi^*(M_a, M_b) r_b \Psi(M_a, M_b) dv_a dv_b \quad (1.66)$$

\*) Se presupune că  $E_i$  nu este degenerată din punctul de vedere al funcțiilor spațiale.

se va obține :

$$\bar{r}_1 = \bar{r}_2 \quad (1.67)$$

Aceasta reprezintă un rezultat general. *Valoarea medie a distanței dintre un electron și nucleul unui atom este aceeași pentru toți electronii din atom arînd în vedere indiscernabilitatea electronilor.*

Din punct de vedere experimental nu este posibilă o distincție între diferiții electroni ai unui atom. În cadrul vechiului model cuantic al lui Bohr există obiceiul de a distinge între electronii straturilor  $K, L, \dots$ , ale unui atom cu mai mulți electroni sau între electronii corpurilor atomice, electronii de valență, electronii  $\sigma$  și  $\pi$  ai unei molecule, dar aceste distincții reprezintă un nonsens în mecanica ondulatorie. Se va vedea însă că, folosind anumite funcții de undă aproximative este utilă introducerea noțiunii de orbitale  $K, L, \sigma$  sau  $\pi$ , deși stabilirea unei corespondențe directe între electronii și orbitale poate aduce confuzii grave.

În cazul atomului de heliu a fost posibil calculul unor funcții de undă foarte elaborate. Este de aceea necesar de a înțelege cite ceva din structura electronică a unei anumite stări a atomului de heliu fără ajutorul orbitalelor, ceea ce se poate face în felul următor. Considerînd prima stare excitată a atomului de heliu, funcția  $\Psi_2 (M_a, M_b)$  reprezintă soluția ecuației (1.58) asociată cu această stare; în cadrul modelului Bohr aceasta corespunde stării în care un electron se găsește pe orbita  $K$  și celălalt electron pe orbita  $L$ . Funcția de undă nu permite distincția între electronul  $K$  și electronul  $L$ , dar spațiul atomului poate fi împărțit arbitrar în două regiuni.

Datorită simetriei sferice a stării alese se poate considera că o sferă de rază arbitrară  $R$ , cu centrul în nucleu, poate reprezenta frontiera dintre cele două regiuni. Imaginînd un experiment care să permită stabilirea numărului de electroni situați în fiecare dintre cele două părți ale spațiului la un anumit moment, sînt posibile trei situații :

- a) cei doi electroni sînt ambii situați în interiorul sferei,
- b) cei doi electroni sînt situați în afara sferei,
- c) un electron este situat în interiorul sferei, iar celălalt în exterior.

Cunoașterea funcției  $\Psi_2$  permite calculul probabilității fiecăruia dintre cele trei evenimente. Notînd probabilitatea evenimentului  $i$  cu  $P_i(R)$  (evident probabilitățile sînt funcție de  $R$ ), pentru fiecare valoare  $R$  mulțimea de probabilități  $P_1, P_2, P_3$  aduce informații asupra gradului de localizare a electronilor în starea excitată considerată a atomului de heliu. *Teoria informației* [10] dă o măsură cantitativă asupra gradului de informație și introduce funcția *lipsă de informație*  $I$ , numită și funcția de nedeterminare a priori :

$$I = \sum_i P_i \log_2 P_i^{-1} \quad (1.68)$$

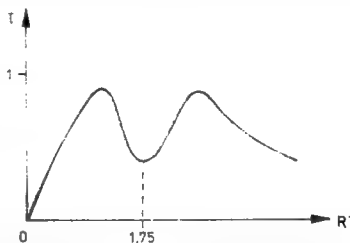
Pentru problema considerată, funcția  $I$  va depinde de raza  $R$ . Pentru a găsi împărțirea spațiului care conduce la maximum de informație trebuie alese valorile lui  $R$  care conduc la valori minime pentru funcția  $I$ . În figura 1.6 este prezentată variația lui  $I$  cu  $R$  obținută folosind o funcție de undă convenabilă pentru prima stare excitată a atomului de heliu.

Valoarea minimă pentru  $I$  corespunde lui  $R = 1,75 a_0$ , iar valorile pentru  $P_i$  sînt :

$$P_1 = 0,052, \quad P_2 = 0,028, \quad P_3 = 0,920$$

Evenimentul al treilea este evident determinant, *existînd o probabilitate mare de a găsi un electron în interiorul sferei și altul în afara ei.*

Fig. 1.6. — Dependența funcției lipsă de informație de raza lojei sferice,  $R$ .



Pentru a stabili o corespondență cu vechiul limbaj cuantic se va putea spune că sfera de rază  $R = 1,75 a_0$  corespunde celei mai bune împărțiri a spațiului în *loje* pentru atomul de heliu în prima stare excitată. Volumul din interiorul sferei se va numi *loja K* iar volumul din afara sferei, *loja L*. În cadrul unui astfel de limbaj se poate spune că *evenimentul determinant* (sau cel mai probabil) asociat cu această stare excitată corespunde unui electron în *loja K* și unui electron în *loja L*. Acest mod de descriere nu este în contradicție cu principiul indiscernabilității, deoarece nu face o distincție între electroni, ci între regiunile din spațiu în care se poate găsi oricare electron.

Trebuie remarcat că dacă  $I$  prezintă un minim, există întotdeauna un eveniment determinant, respectiv, un eveniment cu o probabilitate mult mai mare decât a oricărui alt eveniment. Trebuie adăugat, de asemenea, că împărțirea spațiului corespunzătoare lui  $I = 0$  nu prezintă interes, este trivială și nu corespunde unui fapt real (exemplu : figura 1.6). Conceptul de *loje* a fost introdus de Daudel [11], teoria lojelor a fost dezvoltată de diferiți autori [12], iar legătura între teoria lojelor și teoria informației a fost stabilită de Aslangul [13].

#### 1.2.4. Molecula de hidrogen

Ca și în cazul moleculei ionice de hidrogen, se va folosi și aici aproximația Born-Oppenheimer. Ecuația lui Schrödinger pentru electroni va fi :

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_a \Psi_i(M_a, M_b) - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_b \Psi_i(M_a, M_b) + \\
 & + \left( \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \Psi_i(M_a, M_b) = U_i \Psi_i(M_a, M_b)
 \end{aligned} \tag{1.69}$$

În ecuația (1.69)  $M_a$  și  $M_b$  reprezintă două puncte arbitrare din spațiu, A și B pozițiile celor două sarcini fixe  $+e$  care înlocuiesc nucleeele,  $r_{ab}$  distanța dintre  $M_a$  și  $M_b$ ,  $r_{AB}$  distanța dintre A și B,  $r_{aA}$ ,  $r_{aB}$  distanțele dintre  $M_a$  și, respectiv, A și B, și  $r_{bA}$ ,  $r_{bB}$  distanțele dintre  $M_b$ , A și B.

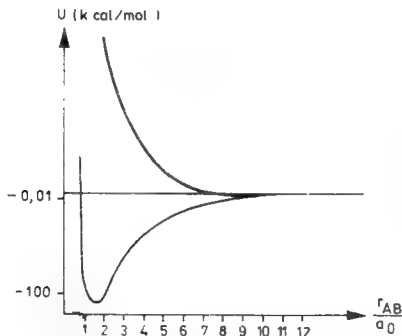


Fig. 1.7. — Dependența energiilor  $U$  de distanța internucleară  $r_{AB}$ . Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

În figura 1.7 se prezintă dependența de  $r_{AB}$  a celor două valori minime ale lui  $U_i$ . Se observă că primele două stări electronice ale moleculei de  $H_2$  sînt stabile. Curba asociată cu starea fundamentală prezintă un minim pentru [14]:

$$r_{AB} = 0,74127 \text{ \AA}$$

Valoarea medie experimentală pentru distanța internucleară în această stare este:

$$r_{AB} = 0,74116 \text{ \AA}$$

Corespunzător, energia de disociere teoretică este:

$$D_e = 4,7467 \text{ eV}$$

iar valoarea experimentală:

$$D_e = 4,7466 \pm 0,0007 \text{ eV}$$

*Se observă o concordanță remarcabilă între valorile teoretice și cele experimentale, ceea ce reflectă justetea principiilor mecanicii ondulatorii.*

Calculînd densitatea electronică  $\rho_1(M)$  se găsește că diagrama de contur a densității de sarcină prezintă același aspect ca și pentru molecula ionică dar corespunde unei „țigări” mai scurte și mai groase. Curba superioară din figura 1.7 atinge un minim pentru:

$$r_{AB} = 8,4 \text{ } a_0 (\sim 4 \text{ \AA})$$

adică pentru o distanță internucleară mult mai mare, iar energia de disociere corespunzătoare,  $D_c$ , este foarte mică. Originea diferențelor între  $U_1$  și  $U_2$  rezidă în comportarea diferită a funcțiilor proprii  $\Psi_1(M_a, M_b)$  și  $\Psi_2(M_a, M_b)$  la permutarea  $M_a$  cu  $M_b$ . Funcția proprie a stării fundamentale este simetrică în raport cu această permutare, în timp ce funcția proprie asociată cu prima stare electronică excitată este antisimetrică în raport cu aceeași permutare. Astfel :

$$\Psi_2(M_b, M_a) = -\Psi_2(M_a, M_b) \quad (1.70)$$

Dacă se urmărește existența celor doi electroni în această stare în același punct  $M$ , trebuie considerată valoarea funcției proprii pentru  $M_a = M_b = M$ . Dar din ecuația (1.70) se observă că

$$\Psi_2(M, M) = -\Psi_2(M, M) = 0 \quad (1.71)$$

*Astfel, pentru această stare, densitatea de probabilitate pentru găsirea celor doi electroni în același punct este zero.*

De asemenea, se observă că pentru această stare electronii prezintă o tendință puternică de a se îndepărta, ceea ce explică de ce distanța internucleară de echilibru este așa de mare. În starea fundamentală,  $\Psi_1(M_a, M_b)$  fiind simetrică, singura cauză de repulsie între electroni este cea de tip coulombian. Această repulsie compensează atracția dintre nuclee și electroni la o distanță internucleară mică. În prima stare excitată, proprietățile de simetrie ale funcției de undă adaugă o altă cauză de repulsie. Compensarea între cele două tipuri de repulsie și atracția dintre electroni și nuclee se atinge numai la distanțe internucleare mai mari.

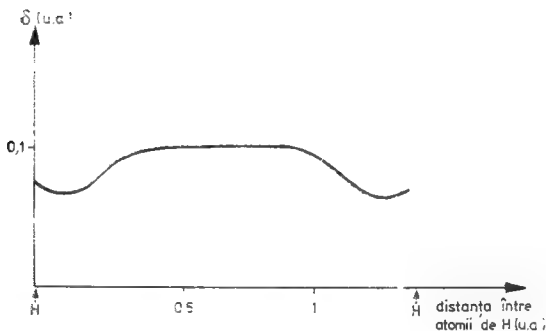
Considerind din nou starea fundamentală, se constată că la apropierea celor doi atomi de hidrogen de la infinit către distanța de echilibru are loc o importantă modificare a distribuției electronice. Această modificare (variație) poate fi descrisă cantitativ de funcția *diferență pentru densitatea electronică*  $\delta(M)$  introdusă de Roux, Besnainou și Daudel [15] :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho'(M) \quad (1.72)$$

în care  $\rho(M)$  reprezintă densitatea electronică calculată în punctul  $M$  iar  $\rho'(M)$  reprezintă densitatea care ar exista în acel punct dacă cei doi atomi s-ar apropia fără nici o modificare a densității lor electronice. Astfel, în punctul  $M$  în care formarea legăturii chimice conduce la o creștere a densității electronice, funcția  $\delta$  este pozitivă. În cazul în care formarea legăturii chimice conduce la o scădere a densității electronice, funcția  $\delta$  este negativă. În figura 1.8 se prezintă variația funcției  $\delta$  în lungul liniei internucleare pentru molecula de hidrogen [16] în stare fundamentală. Se observă că, în concordanță cu „intuiția chimică”,  $\delta(M)$  este pozitivă „între” nuclee.

*Legătura chimică conduce la o creștere a densității electronice în această regiune.* Mulți autori au folosit această funcție pentru a studia efectul legăturilor chimice asupra densității electronice din molecule. Diferite exemple în această direcție vor fi discutate mai târziu [17].

Fig. 1.8. — Funcția diferență de densitate pentru molecula de  $H_2$ .



### 1.2.5. Structura atomilor polielelectronici

Se știe că pentru a explica complexitatea spectrelor atomice și valoarea surprinzătoare a factorului giromagnetic, Uhlenbeck și Goudsmit [18] au introdus conceptul de spin electronic. Ei atribuie electronului un moment unghiular și un moment magnetic datorat mișcării de rotație în jurul axei sale. Deși această imagine este discutabilă, existența momentului unghiular este admisă. În cadrul mecanicii ondulatorii spinul unui electron este reprezentat de patru operatori:  $\mathcal{S}^2$ ,  $\mathcal{S}_x$ ,  $\mathcal{S}_y$  și  $\mathcal{S}_z$ . Operatorul  $\mathcal{S}^2$  este asociat cu pătratul valorii spinului, iar  $\mathcal{S}_x$ ,  $\mathcal{S}_y$  și  $\mathcal{S}_z$  cu proiecțiile pe cele trei axe. Cei patru operatori sînt legați prin ecuația:

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2 \quad (1.73)$$

Expresia precisă va fi discutată mai târziu. Pentru moment trebuie arătat că  $\mathcal{S}^2$  are o singură valoare proprie  $-1/2(1/2 + 1)\hbar^2/4\pi^2$  — și că  $\mathcal{S}_x$ ,  $\mathcal{S}_y$ ,  $\mathcal{S}_z$  au două valori proprii:

$$\pm \frac{1}{2} \frac{\hbar}{2\pi}$$

Deci, singura valoare posibilă a momentului unghiular este  $\sqrt{\frac{3}{4}} \frac{\hbar}{2\pi}$  și valoarea uneia din proiecții, în lungul uneia din cele trei axe, este  $\pm \frac{\hbar}{4\pi}$ .

Cel mai simplu procedeu de a considera spinul electronului este următorul. Considerînd un singur electron, funcția de undă care descrie starea electronului care se găsește la momentul  $t$  undeva în spațiu și are proiecția de spin pe axa  $z$ ,  $+\frac{\hbar}{4\pi}$  este

$$\Psi_T(\mathbf{M}, \hbar/4\pi, t)$$

iar densitatea de probabilitate de a găsi electronul în punctul  $M$  la momentul  $t$  este :

$$\rho(M, \hbar/4\pi, t) = |\Psi_T(M, \hbar/4\pi, t)|^2$$

Dacă se urmărește ca electronul să aibă o valoare negativă a proiecției spinului, funcția de undă va fi :

$$\Psi_T(M, -\hbar/4\pi, t)$$

Dacă se consideră un sistem de doi electroni și se urmărește ca, simultan, electronul 1 să se găsească în punctul  $M_a$  și să aibă o valoare pozitivă a proiecției spinului, iar electronul 2 să se găsească în punctul  $M_b$  și să aibă o valoare negativă a proiecției spinului, se va scrie funcția :

$$\overbrace{\Psi(M_a, +\hbar/4\pi, M_b, -\hbar/4\pi, t)}^1 \quad \overbrace{\phantom{\Psi(M_a, +\hbar/4\pi, M_b, -\hbar/4\pi, t)}}^2$$

Pentru un sistem de  $n$  electroni, dacă se urmărește ca electronul 1 să se găsească în  $M_a$ , cu proiecția spinului  $\omega_a$ , electronul 2 în  $M_b$  cu proiecția  $\omega_b$  ș.a.m.d., se va introduce funcția :

$$\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, \dots, M_i, \omega_i, \dots, M_n, \omega_n, t)$$

În mod evident :

$$\omega_i = \pm \frac{\hbar}{4\pi} \quad (1.74)$$

În cazul sistemului de doi electroni, densitatea de probabilitate de a găsi simultan electronul 1 în punctul  $M_a$  cu proiecția de spin  $\omega_a$  și electronul 2 în punctul  $M_b$  cu proiecția de spin  $\omega_b$  va fi :

$$\rho_{ab} = |\overbrace{\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t)}^1 \quad \overbrace{\phantom{\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t)}}^2|^2 \quad (1.75)$$

Densitatea de probabilitate de a găsi electronul 2 în punctul  $M_a$  cu proiecția de spin  $\omega_a$  și electronul 1 în punctul  $M_b$  cu proiecția de spin  $\omega_b$  va fi :

$$\rho_{ba} = |\overbrace{\Psi(M_b, \omega_b, M_a, \omega_a, t)}^1 \quad \overbrace{\phantom{\Psi(M_b, \omega_b, M_a, \omega_a, t)}}^2|^2 \quad (1.76)$$

Conform principiului indiscernabilității :

$$\rho_{ba} = \rho_{ab} \quad (1.77)$$

Dacă (pentru simplificarea discuției) se presupune că funcțiile de undă sînt reale, cu excepția factorului exponențial ce depinde de timp și pentru care pătratul modului este egal cu unitatea se va obține :

$$\Psi(M_b, \omega_b, M_a, \omega_a, t) = \pm \Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t) \quad (1.78)$$



Accastă relație introduce un nou principiu — binecunoscutul *principiu Pauli*. Acest principiu arată că, luând în considerare natura electronilor, semnul *minus* este singurul acceptabil în ecuația (1.78). Într-o formă mai generală, acest principiu arată că funcția de undă asociată unui sistem de electroni este antisimetrică în raport cu permutarea a două grupuri de coordonate spațiale și de spin :

$$\begin{aligned} P\Psi(M_a, \omega_a, \dots, M_i, \omega_i, M_j, \omega_j, \dots, M_n, \omega_n, t) &= M_i, \omega_i, M_j, \omega_j, \rightarrow M_j, \omega_i, M_i, \omega_j \\ \Psi(M_a, \omega_a, \dots, M_j, \omega_j, M_i, \omega_i, \dots, M_n, \omega_n, t) &= \\ &= -\Psi(M_a, \omega_a, \dots, M_i, \omega_i, M_j, \omega_j, \dots, M_n, \omega_n, t) \end{aligned} \quad (1.79)$$

Considerind că :

$$M_i = M_j = M \text{ și } \omega_i = \omega_j = \omega \quad (1.80)$$

ecuația (1.79) devine :

$$\begin{aligned} \Psi(M_a, \omega_a, \dots, M, \omega, M, \omega, \dots, M_n, \omega_n, t) &= \\ &= -\Psi(M_a, \omega_a, \dots, M, \omega, M, \omega, \dots, M_n, \omega_n, t) \end{aligned} \quad (1.81)$$

Deoarece numai zero este egal cu opusul lui, se ajunge la concluzia :

$$\Psi(M_a, \omega_a, \dots, M, \omega, M, \omega, \dots, M_n, \omega_n, t) = 0 \quad (1.82)$$

*Densitatea de probabilitate de a găsi doi electroni în același punct M și cu aceeași valoare a proiecției spinului este zero. Deoarece  $\Psi$  este o funcție continuă, se poate afirma că doi electroni cu proiecții identice ale spinului nu pot ocupa aceeași regiune a spațiului.*

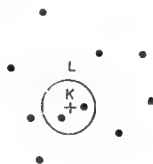
Pentru simplificare, se va considera că un electron are un spin pozitiv sau negativ după cum valoarea componentei momentului de spin pe axa  $z$  este pozitivă sau negativă. Doi electroni se consideră cu același spin dacă valorile componentelor momentului de spin pe axa  $z$  sînt identice, și se consideră cu spin opus dacă valorile componentelor momentului de spin pe axa  $z$  sînt opuse.

Conceptul de loje folosit deja pentru rezolvarea problemei atomului de heliu poate fi folosit și pentru atomi mai complecși, apărînd însă caracteristici noi. Astfel, considerînd întîi atomul de litiu, prezența celor trei electroni determină două posibilități de împărțire a spațiului în loje, și anume în două loje, sau în trei loje. Deoarece nu există nici un motiv a priori de a prefera una din metode, se vor încerca ambele. Astfel, se va încerca întîi cea mai bună împărțire a spațiului în două loje prin minimizarea funcției  $I$ , iar apoi se va căuta împărțirea optimă în trei loje. În final se va alege împărțirea netrivială ( $I \neq 0$ ) care corespunde celui mai mic minim al lui  $I$ .

În cazul unui atom mai complex, procedeul devine greu de aplicat și, ca întotdeauna în mecanica ondulatorie, problema nu se poate rezolva riguros; deci trebuie recurs la soluții aproximative. Astfel, nu se pot obține cele mai bune partiții ale spațiului în loje, ci numai partiții *bune*. Conside-

rind, de exemplu, ionul de fluor  $F^-$  în stare fundamentală, se poate obține o partiție bună împărțind spațiul în două părți : o regiune în interiorul unei sfere centrate pe nucleu, de rază  $r = 0,35 a_0$ , și o regiune în afara acestei sfere. Evenimentul determinant este reprezentat în figura 1.9; se găsește o probabilitate de 81 % de a găsi doi electroni cu spin opus în interiorul sferei, ceilalți fiind în afara sferei.

Fig. 1.9. — Evenimentul electronic determinant pentru ionul  $F^-$ .



Se poate astfel spune că sfera corespunde unei loje  $K$ , iar restul spațiului aparține unei loje  $L$ .

În general, o bună împărțire în loje a spațiului asociat unui atom în stare fundamentală se obține decupând spațiul în zone sferice concentrice, centrate pe nucleu. În tabelul 1.2 sînt trecute cîteva valori ale razelor sferelor corespunzătoare diferitelor frontiere între loje, calculate folosind funcții de undă Hartree-Fock [19]. Ele corespund aproximativ densității de probabilitate minime de a găsi un electron la o anumită distanță de nucleu. Împărțind volumul unei loje la numărul de electroni găsiți în ea în timpul evenimentului determinant se poate obține o valoare aproximativă a volumului mediu  $v$  pe care tinde să-l ocupe un electron ce pătrunde într-o loje. De asemenea, se poate calcula și valoarea medie a potențialului electric  $p$  care acționează asupra unui electron într-o loje. Astfel [20] :

$$p^{3/2}v = \text{constant} \quad (1.83)$$

Pentru toți atomii și toate lojele. Se observă astfel o lege de tip *Boyle-Mariotte* între „presiunea electrică” și „spațiul vital” al unui electron.

Tabelul 1.2

Dimensiunile lojelor în diferiți atomi (unități atomice)

Loje	Be	$F^-$	$Al^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Rb^+$
$K$	1,12	0,35	0,22	0,13	0,06
$L$				0,64	0,26
$M$					1,15

Pentru a completa imaginea geometrică a atomilor se introduce un alt concept, și anume acela de cea mai probabilă configurație electronică. Să considerăm, de exemplu, atomul de heliu caracterizat de funcția de undă

$\Psi_T(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, t)$ ; în cazul unei stări staționare pătratul modulului acestei funcții nu depinde de timp și poate fi reprezentat printr-o hiper-suprafață într-un spațiu heptadimensional. În general, această suprafață prezintă diferite minime și maxime, existind un maxim mai înalt decât celelalte. Mulțimea celor două puncte  $M_a$  și  $M_b$  care corespunde acestui maxim reprezintă cea mai probabilă configurație electronică a atomului. Într-adevăr, din toate perechile posibile de câte două puncte, setul considerat este acela pentru care se obține *densitatea maximă de probabilitate de a găsi simultan un electron în  $M_a$  cu componenta spinului în lungul axe  $z$ ,  $\omega_a$  și celălalt în  $M_b$ , cu componenta de spin în lungul aceleiași axe,  $\omega_b$ .*

O astfel de exprimare poate fi ușor confuză deoarece cuvîntul configurație este folosit într-un sens complet diferit. De aceea este mai bine de a vorbi despre *cel mai probabil set al pozițiilor electronilor*. În figura 1.10 sînt prezentate câteva rezultate obținute din calculele efectuate asupra diferitelor stări ale unor atomi mici [21]. Se observă că pentru toate cazurile considerate, configurația electronică cea mai probabilă corespunde



Fig. 1.10 — Configurația cea mai probabilă pentru atomi mici.  
Reprodusă cu permisiunea editurii Gauthier-Villars.

unei perechi de electroni cu spin opus lângă nucleu, deci în interiorul lojei  $K$ . Pe figură, frontiera acestei loje este reprezentată printr-un cerc. Ceilalți electroni se găsesc în loja  $L$ . *În stările considerate, acești electroni au același spin și formează cu nucleul unghiuri cu valori maxime posibile ( $180^\circ$  pentru doi electroni,  $120^\circ$  pentru trei electroni,  $109^\circ 28'$  pentru patru electroni).* Aceasta arată că „repulsia Pauli” între electronii cu același spin este semnificativă. În fapt, această *repulsie este cauza principală a unghiurilor dintre legături*.

#### 1.2.6. Conceptul de legătură chimică; legături localizate și delocalizate

Descoperirea electronului a determinat multe încercări pentru elaborarea unei teorii electronice a legăturii chimice. Dintr-un anumit punct de vedere, vestitul articol al lui Lewis [22] rămîne baza teoriilor moderne asupra legăturilor chimice. Totuși, introduse în cadrul mecanicii ondulatorii, ideile lui Lewis au suferit o transformare severă. Din nou, principiul indiscernabilității electronilor și proprietățile de simetrie ale funcțiilor de undă ce rezultă din acest principiu sînt factorii determinanți ai evoluției acestor idei, evoluție care în fapt poate fi considerată o revoluție. În teoria sa, Lewis asociază anumiți electroni cu diferite legături, localizînd electronii

în lungul legăturii. În fapt, din punctul de vedere al mecanicii ondulatorii, toți electronii unei molecule participă la interacția dintre oricare pereche de nuclee.

A priori, nu este posibil de a distinge din punct de vedere electronic atomii legați, de atomii nelegați. Mai mult, toți electronii contribuie în mod egal la „energia de legătură” între oricare două nuclee. În final, se constată existența unei discrepante adinci între vechea teorie electronică asupra legăturii chimice și cea nouă, bazată pe mecanica ondulatorie. Apare dificilă stabilirea unei corelații riguroase între intuiția chimică, bazată pe o cantitate considerabilă de observații empirice care conduceau la o imagine parțial localizată a legăturii chimice, și mecanica ondulatorie, care, la prima vedere, dădea o descriere confuză a acesteia. Conceptul de orbital s-a dovedit prima încercare de a stabili o astfel de punte între cele două teorii. Cu toate acestea, deoarece calculatoarele electronice fac posibil, astăzi, calculul unor funcții de undă din ce în ce mai elaborate, care nu mai pot fi exprimate simplu în termeni de orbitale, este preferabilă folosirea conceptului mai general de loje.

Să considerăm pentru o astfel de analiză, cazul unei molecule diatomice simple, molecula de litiu,  $\text{Li}_2$ . O descriere bună în termeni de loje se obține prin împărțirea spațiului în trei părți cu ajutorul a două sfere de rază egală,  $R$ , centrate pe fiecare din cele două nuclee [23]. Valoarea lui  $R$  corespunzătoare minimului funcției  $I$  este

$$R = 1,53 \text{ } a_0$$

Figura 1.11 prezintă evenimentul determinant, ce corespunde localizării unei perechi de electroni cu spin opus în fiecare din cele două loje sferice, perechea rămasă găsindu-se în afara acestor sfere. Probabilitatea acestui eveniment este foarte mare (0,95). Deoarece cele două loje sferice au raze aproximativ egale cu raza lojei  $K$  în atomul de litiu liber, ele vor fi numite *lojele corpurilor atomice*. Partea din spațiu din afara celor două sfere se va numi *loja legăturii*. Folosind această terminologie se poate spune că există o probabilitate mare de a găsi doi electroni cu spin opus în loja de legătură. Aceasta reprezintă varianta modernă a ideii lui Lewis.

Același fel de analiză poate fi folosit și pentru molecule mai mari, fiind însă necesară introducerea anumitor concepte topologice. Deoarece nu se poate face a priori o distincție între atomii legați și nelegați, este necesar un alt criteriu de definire a *apropierii* între doi atomi; astfel exprimat, când putem spune că doi atomi (sau, mai precis, două nuclee)

Fig. 1.11 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de litiu.



sînt *adiacenți* într-o moleculă dată? Un procedeu simplu se bazează pe distanțele internucleare de echilibru, care pot fi determinate prin diferite tehnici, ca de pildă metodele spectroscopice, difracția de electroni și raze X.

Considerind, de exemplu, în cadrul familiei largi de molecule conținând nuclee de carbon, toate distanțele internucleare CC posibile în acea mulțime de molecule, se poate construi o histogramă reprezentind numărul de distanțe CC găsite pentru diferite intervale ale distanței CC. Figura 1.12 prezintă rezultatul unui astfel de studiu bazat pe aproximativ 100 de distanțe internucleare CC [24]. Se observă existența unei prime regiuni de

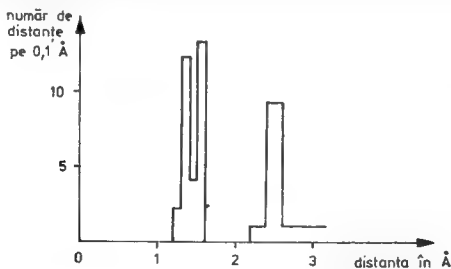


Fig. 1.12. — Variația probabilității de a găsi o legătură CC cu lungimea legăturii.

distanțe posibile, între 1,2 și 1,6 Å, ca și o regiune interzisă (de la 1,6 la 2,2 Å). La valori mai mari de 2,2 Å toate distanțele devin posibile.

Cel mai important fapt rezidă în existența unui interval izolat al distanțelor posibile, centrat pe 1,4 Å și cu o lărgime de 0,2 Å. *Două nuclee de carbon se consideră vecine dacă sînt separate printr-o distanță cuprinsă în acest interval.* Acest procedeu poate fi extins și la alte tipuri de nuclee și de aceea se poate defini *vecinătatea* unui anumit nucleu într-o moleculă, numai pe baza datelor experimentale.

Dacă se face o astfel de analiză moleculei de metan, se observă că nucleul de carbon are patru nuclee de hidrogen vecine, dar că două nuclee de hidrogen nu pot fi considerate vecine. Acest rezultat concordă cu formularea clasică în care există cîte o legătură între nucleul de carbon și fiecare nucleu de hidrogen, dar nu există legături între nucleele de hidrogen.

Analiza localizării electronilor în loje a fost făcută pentru molecula de metan de Sanchez și Ludeña [25] folosind funcțiile de undă electronice calculate de Moccia [26] și de Bader și Preston [27]. O bună împărțire a spațiului în loje se obține considerind o loje sferică în jurul nucleului atomului de carbon și patru loje echivalente „cuadranți” (fig. 1.13) legate prin triunghiuri sferice de suprafața lojei sferice. Loja sferică are o rază de  $0,56 a_0$ . Fiecare loje cuadrant conține un nucleu de hidrogen. Evenimentul determinant corespunde prezenței a doi electroni cu spin opus în fiecare loje. Astfel, loja sferică se definește ca loja corpului atomic al carbonului sau, mai precis, loja *K*. Probabilitatea de a găsi doi electroni cu spin opus în această loje este de 89%. Fiecare loje cuadrant reprezintă o loje de legătură, sau mai precis o *loje bielectronică localizată*, deoarece este localizată între corpul atomic al carbonului și nucleul de hidrogen vecin.

Astfel, fiecare loje de legătură corespunde unei legături chimice simple în accepția clasică — o legătură bielectronică localizată.

Numărul de electroni,  $N$ , care se găsește în timpul evenimentului determinant în lojele de legătură reprezintă numărul *electronilor de legătură*. Altit numărul de electroni ce se găsesc în lojele corpurilor atomice cît și numărul electronilor de legătură sînt simplu de prevăzut. Fie, de exemplu, propanul. Este evident că o bună împărțire în loje va consta din cîte o loje  $K$  în jurul fiecărui nucleu de carbon, în fiecare din acestea găsindu-se în cadrul evenimentului determinant cîte doi electroni. Deoarece propanul conține 26 de electroni, numărul electronilor de legătură va fi :

$$N = 26 - 3 \times 2 = 20.$$

Dacă numărul electronilor de legătură este dublu față de numărul de perechi de nuclee vecine,  $P$ , o bună împărțire în loje conduce, în general, la existența unei loje bielectronice între fiecare pereche de nuclee vecine. Aceasta corespunde moleculelor saturate, în cazul propanului  $P = 10$ . În figura 1.14 se prezintă împărțirea în loje și evenimentul determinant corespunzător pentru această moleculă.

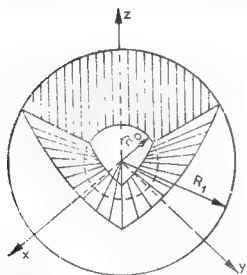


Fig. 1.13. — Reprezentare schematică a lojelor cuadrant. (Reprodusă după Sanchez și Ludeña [25].

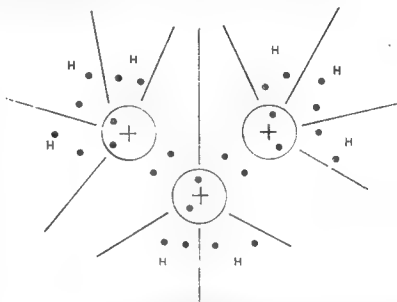


Fig. 1.14. — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de propan.

În anumite cazuri, nu este posibilă determinarea unei regiuni localizate numai între două nuclee, în care să existe o probabilitate mare de a găsi un anumit număr de electroni cu o organizare precisă a spinului. Aceasta apare cînd :

$$N < 2P \text{ sau } N > 2P.$$

Fie, de exemplu, diboranul  $B_2H_6$ . Această moleculă conține 16 electroni. O bună împărțire în loje va conține două loje corespunzătoare corpurilor atomice pentru atomii de bor, fiecare avînd doi electroni în timpul evenimentului determinant. De aceea :

$$N = 16 - 2 \times 2 = 12$$

Configurația geometrică a nucleelor acestei molecule este dată în figura 1.15. Săgețile duble reprezintă cele 8 perechi de nuclee vecine. Astfel :

$$N < 2P$$

Nu este deci posibil a asocia o legătură bielectronică localizată cu fiecare pereche de nuclee vecine. Din punct de vedere experimental, cele 4 legături BH exterioare se comportă ca niște legături bielectronice localizate, ceea ce sugerează o împărțire în loje ca aceea din figura 1.16 a ; pe lângă

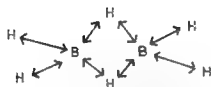


Fig. 1.15. — Geometria moleculei de diboran.



Fig. 1.16. — Două tipuri importante de evenimente electronice pentru molecula de diboran.

acest eveniment este posibil și cel reprezentat în figura 1.16 b, care are aceeași probabilitate  $p$ . De aceea :

$$2p \leq 1.$$

Există, deci, două evenimente determinante (e.d.) în funcția  $I$  care va conține doi termeni :

$$I_{e.d.} = p \log_2 \frac{1}{p} + p \log_2 \frac{1}{p}$$

Dacă  $p \approx 0,5$ , contribuția funcției  $I_{e.d.}$  este aproximativ unitatea. Dacă se consideră împărțirea în loje din figura 1.17 se observă că probabilitatea evenimentului determinant va fi cel puțin egală cu  $2p$ , deci aproximativ egală cu unitatea. De aceea, contribuția lui la funcția  $I$  se anulează. Se poate conchide că lipsa de informație asociată cu evenimentul din figura 1.17 va fi probabil mai mică decât cea corespunzătoare figurii 1.16. De

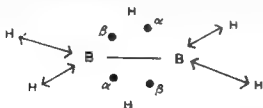
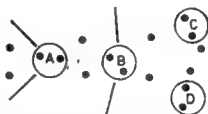


Fig. 1.17 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula de diboran.

aceea, figura 1.17 corespunde probabil unei împărțiri mai bune a spațiului în loje, constind din loje bielectronice extinse pe trei corpuri atomice (sau nucleu). Astfel de loje se numesc *delocalizate* și ele reprezintă prin definiție *legături delocalizate*, mai precis legături bielectronice pe trei corpuri atomice  $B-H-B$ .

Figura 1.18 prezintă o împărțire tipică a spațiului unei molecule în loje și evenimentul determinant corespunzător; această împărțire conține patru loje corespunzătoare corpurilor atomice A, B, C și D, o loje bielectronică localizată AB, o loje delocalizată peste B, C și D care conține patru electroni și o loje adiacentă unui singur corp atomic (corpul atomic A) în care există o probabilitate mare de a găsi doi electroni cu spini opuși. Această ultimă loje se numește *loja perechii neparticipante*.

Fig. 1.18. — O partiție tipică în loje pentru o moleculă ABCD.



Se poate anticipa (și va fi demonstrat în continuare) că, ori de câte ori este posibilă o bună împărțire a spațiului în loje pentru o moleculă, orice proprietate A asociată cu această moleculă poate fi exprimată sub forma :

$$A = \sum_i A_i + \sum_{\langle i,j \rangle} A_{ij} \quad (1.84)$$

în care  $A_i$  reprezintă contribuția lojei  $i$  la proprietatea moleculară iar  $A_{ij}$  contribuția asociată cu termenii de interacție datorati lojelor  $i$  și  $j$ . De fapt, dacă operatorul asociat cu cantitatea  $A$  este monoelectronic, nu există termeni de interacție și :

$$A = \sum_i A_i \quad (1.85)$$

Ecuatia (1.85) reprezintă o bază de înțelegere a originii regulilor empirice de aditivitate și ajută la interpretarea proprietăților de aditivitate ale efectului Faraday [28]. În cazul mărimilor asociate cu operatori bielectronici, termenii de interacție nu se mai anulează. Ei conduc, de exemplu, la energiile de izomerizare [29].

Revenind la molecula de metan, numărul de electroni de legătură este  $N = 8$ ; în evenimentul determinant există 8 electroni (patru electroni cu spin pozitiv și patru electroni cu spin negativ) în jurul lojei corespunzătoare corpului atomic al atomului de carbon. Știind că electronii ce au același spin tind să facă între ei cel mai mare unghi (nucleul fiind virful unghiului), se poate anticipa că cei patru electroni cu spin pozitiv vor tinde să formeze unghiuri tetraedrice. Această comportare este adevă-



rată și pentru cei patru electroni cu spin negativ. Deoarece există deseori un electron cu spin pozitiv (și unul cu spin negativ, în vecinătatea fiecărei axe C—H, este de așteptat ca unghiurile dintre axele C—H să fie, de asemenea, de  $109^{\circ}28'$ . Aceasta explică de ce metanul este o moleculă tetraedrică.

Molecula de  $\text{NH}_3$  conține, de asemenea, 10 electroni. În cadrul evenimentului determinant (fig. 1.19), doi se vor găsi în loja  $K$  a azotului și ceilalți 8 în afara ei (cîte patru electroni de fiecare spin). Ca și în cazul metanului, unghiurile dintre electronii cu același spin vor tinde aproximativ către valoarea de  $109^{\circ}$ . De aceea, unghiul HNH va avea aproximativ aceeași valoare. În acest caz, apare și o loje a perechii neparticipante,

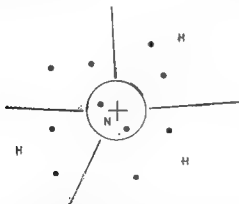


Fig. 1.19. — Evenimentul electronic pentru molecula  $\text{NH}_3$ .

capabilă de fixarea unui proton și formarea ionului  $\text{NH}_4^+$ . În cazul moleculei de apă situația este similară, dar apar două loje ale perechilor neparticipante. Într-o moleculă ca  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  se observă că, în cazul evenimentului determinant, există șase electroni în vecinătatea corpului atomic al borului (trei electroni cu spin pozitiv și trei electroni cu spin negativ). De aceea, în această moleculă nucleul de bor și cele trei nuclee de carbon sînt coplanare și formează unghiuri de  $120^{\circ}$ . În același mod pot fi discutate și multe alte exemple de geometrie moleculară [30].

În final, reiese că, dacă se împarte spațiul unei molecule în regiuni care să corespundă informației maxime asupra localizabilității electronilor, apar în vecinătatea nucleelor volume cvasisferice (lojele corpurilor atomice), între care se găsesc alte volume, ce corespund noțiunii clasice de legătură. Pentru fiecare eveniment determinant există în fiecare loje de legătură un număr de electroni ce corespunde numărului de electroni asociați în general cu legătura. *Privit prin prisma principiilor mecanicii ondulatorii, conceptul empiric de legătură devine un volum al spațiului molecular dispus în jurul unor copuri atomice, în care există o mare probabilitate de a găsi un anumit număr de electroni, cu o anumită organizare a spinilor.*

Mai mult, ca o consecință a principiului lui Pauli (respectiv a caracterului antisimetric al funcției de undă), apare o repulsie puternică între electronii ce au aceeași proiecție de spin. Acest efect joacă un rol esențial în determinarea unghiurilor dintre legături.

# Bibliografie

1. P. W. Bridgman, *The Logic of Modern Physics*, Macmillan, 1928.
2. L. de Broglie, *Ann. Phys.*, **3**, 22, (1925).
3. E. Schrödinger, *Ann. der Physik*, **79**, 361 (1926).
4. J. L. Destouches, *J. de Phys.*, **5**, 320 (1934); L. de Broglie, J. L. Destouches, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **201**, 369 (1935).
5. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935.
6. H. Yukawa, S. Sakata, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, **17**, 467 (1935).
7. L. W. Alvarez, *Phys. Rev.*, **52**, 134 (1937).
8. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 601 (1953); *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, 1968, p. 30.
9. E. Teller, *Z. f. Phys.*, **61**, 458 (1930); E. A. Hylleraas, *Z. f. Phys.*, **71**, 739 (1931); G. Jaffe, *Z. f. Phys.*, **87**, 535 (1934); S. K. Chakravarty, *Phil. Mag.*, **28**, 423 (1939); D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart, *Phil. Trans. Roy. Soc., A* **246**, 215 (1953).
10. L. Brillouin, *La Science et la Théorie de l'Information*, Masson, 1959; N. Wiener, *Cybernetics; A Control and Communication in the Animal and the Machine*, Hermann, 1948.
11. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 601 (1953); *Les Fondements de la Chimie Théorique* Gauthier-Villars, 1956 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, 1968).
12. S. Odiet, *Cah. Phys.*, **81**, 1 (1957), **84**, 23 (1957); E. V. Ludeña, V. Amzel, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5923 (1970); E. V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chemistry*, **5**, 395 (1971); G. Sperber, *Int. J. Quantum Chemistry*, **5**, 189 (1971).
13. C. Aslangul, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **B 272**, 1 (1971). For a general review see C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, P. Kottis, *Advances in Quantum Chemistry*, **4**, 93 (1972).
14. W. Kolos, C. C. J. Roothaan, *Rev. Modern Phys.*, **52**, 219 (1960).
15. M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chim. Phys.*, **53**, 218 (1956).
16. S. Bratos, R. Daudel, M. Roux, M. Allavena, *Rev. Modern Phys.*, **32**, 412 (1960).
17. R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967); A. Pullman, *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 254.
18. G. E. Uhlenbeck, S. Goudsmit, *Naturwiss.*, **13**, 953 (1925), *Nature*, **117**, 264 (1926).
19. S. Odiet, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 1399 (1953).
20. S. Odiet, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **238**, 1384 (1954).
21. J. W. Linnett, J. Pople, *Trans. Far. Soc.*, **47**, 1033 (1951).
22. G. N. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).
23. H. Brion, R. Daudel, S. Odiet, *J. Chim. Phys.*, **51**, 553 (1954).
24. R. Daudel, *Electronic Structure of Molecules*, Pergamon, 1968, p. 60.
25. M. Sanchez, E. V. Ludeña, *Int. J. Quantum Chem.*, **6**, 1113 (1972).
26. R. Moccia, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2164 (1964).
27. R. F. W. Bader, H. J. T. Preston, *Theoret. Chim. Acta*, **17**, 584 (1970).
28. R. Daudel, F. Gallais, P. Smet, *Int. J. Quantum Chemistry*, **1**, 873 (1967).
29. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **270**, 929 (1970).
30. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, 1972.

## Calculul funcțiilor de undă

### 2.1. Metode ce nu presupun localizarea electronilor

#### 2.1.1. Modelul electronului independent pentru atomi; orbitale atomice

Din punct de vedere practic, rezolvarea ecuației lui Schrödinger reprezintă o problemă dificilă. Soluții exacte nu s-au putut obține nici în cazul atomului de heliu, pentru care însă s-au obținut dovezi asupra existenței unor astfel de soluții [1]. De aceea, întreaga fizică teoretică, atomică și moleculară este construită pe funcții de undă aproximative. Baza procedurii cel mai larg folosit pentru calculul funcțiilor de undă îl constituie modelul electronului independent.

Acest model va fi prezentat pentru atomi. Să revenim asupra atomului de heliu reprezentat de doi electroni ce se mișcă în cimpul unei sarcini electrice fixe  $+2e$  (paragraful 1.2.3). Ecuația lui Schrödinger se scrie :

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_a \Psi_i(M_a, M_b) - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_b \Psi_i(M_a, M_b) + \\ + \left( \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b} \right) \Psi_i(M_a, M_b) = E_i \Psi_i(M_a, M_b). \quad (2.1)$$

Dacă se notează cu  $T$  operatorii de energie cinetică și cu  $F$  operatorii de energie potențială, ecuația (2.1) devine :

$$H\Psi_i(M_a, M_b) = (T_a + T_b + F_{ab} + F_a + F_b) \Psi_i(M_a, M_b) = \\ = E_i \Psi_i(M_a, M_b). \quad (2.2)$$

Deoarece nu se pot obține soluții riguroase ale acestei ecuații, trebuie considerată o ecuație mai simplă pentru care se pot obține soluții exacte. Modelul electronului independent neglijează interacția coulombiană între electroni. În cadrul acestui model, hamiltonianul  $H^0$  se reduce la :

$$H^0 = H - \frac{e^2}{r_{ab}} = H - F_{ab} = T_a + F_a + T_b + F_b \quad (2.3)$$

și ecuația Schrödinger devine :

$$H^0\Phi_i(M_a, M_b) = (T_a + F_a + T_b + F_b)\Phi_i(M_a, M_b) = E_i^0\Phi_i(M_a, M_b) \quad (2.4)$$

Soluția exactă a ecuației (2.4) se obține ușor. Să considerăm ecuația :

$$(T + F) \varphi_k(M) = \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - \frac{2e^2}{r_M} \right) \varphi_k(M) = \varepsilon_k \varphi_k(M) \quad (2.5)$$

Cu excepția unui factor 2 în expresia operatorului de energie potențială, ecuația (2.5) este ecuația pentru atomul de hidrogen și a fost rezolvată exact [2]. Soluțiile acestei ecuații sînt binecunoscutele *funcții hidrogenoide*.

Considerînd un produs de forma :

$$Y(M_a, M_b) = \varphi_k(M_a) \varphi_{k'}(M_b) \quad (2.6)$$

se observă ușor că :

$$\begin{aligned} H^0 Y &= (T_a + F_a + T_b + F_b) \varphi_k(M_a) \varphi_{k'}(M_b) = \\ &= \varphi_{k'}(M_b) (T_a + F_a) \varphi_k(M_a) + \varphi_k(M_a) (T_b + F_b) \varphi_{k'}(M_b) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ținînd seamă de ecuația (2.5) se poate ușor observa că :

$$H^0 Y = \varphi_{k'}(M_b) \varepsilon_k \varphi_k(M_a) + \varphi_k(M_a) \varepsilon_{k'} \varphi_{k'}(M_b) = (\varepsilon_k + \varepsilon_{k'}) Y \quad (2.8)$$

Reiese că  $Y$  este o funcție proprie a hamiltonianului  $H^0$ , deci reprezintă o soluție riguroasă pentru atomul de heliu în cadrul modelului electronului independent. Din această cauză, funcțiile  $\varphi_k$  se numesc orbitale atomice. Se poate vedea că produsul a două astfel de orbitale reprezintă o funcție proprie a operatorului  $H^0$  care corespunde unei valori proprii egale cu suma energiilor  $\varepsilon_k$  asociate cu orbitalele atomice considerate :

$$L^0 = \varepsilon_k + \varepsilon_{k'} \quad (2.9)$$

Acest rezultat poate fi generalizat pentru orice atom. *Un produs de nu orbitale atomice reprezintă o soluție exactă pentru un atom cu  $n$  electroni în cadrul modelului electronului independent. Valoarea proprie corespunzătoare este suma energiilor asociate cu fiecare orbital.*

În cazul folosirii unui produs de orbitale atomice ca funcție de undă pentru starea unui atom, electronii sînt într-adevăr independenți. Să reamintim că două evenimente sînt considerate independente dacă probabilitatea  $p_{12}$  ca cele două evenimente să apară simultan este egală cu produsul probabilităților  $p_1$  și  $p_2$  ca fiecare eveniment să apară izolat :

$$p_{12} = p_1 p_2 \quad (2.10)$$

Presupunind că :

$$\Phi = \varphi_1(M_a)\varphi_2(M_b) \quad (2.11)$$

se poate calcula probabilitatea  $p_{12}$  de a găsi simultan electronul 1 în  $dv_a$  și electronul 2 în  $dv_b$  :

$$p_{12} = |\Psi|^2 dv_a dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 dv_a |\varphi_2(M_b)|^2 dv_b \quad (2.12)$$

Probabilitatea  $p_1$  de a găsi electronul 1 în  $dv_a$ , oricare ar fi poziția electronului 2, se poate obține integrând  $p_{12}$  pentru toate pozițiile posibile  $M_b$ . Astfel :

$$p_1 = \int p_{12} dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 dv_a \int |\varphi_2(M_b)|^2 dv_b = |\varphi_1(M_a)|^2 dv_a \quad (2.13)$$

dacă  $\varphi_2(M_b)$  este normalizată. Din motive similare :

$$p_2 = |\varphi_2(M_b)|^2 dv_b \quad (2.14)$$

Comparația ecuațiilor (2.12), (2.13) și (2.14) conduce la concluzia că :

$$p_{12} = p_1 p_2 \quad (2.15)$$

S-a afirmat că mișcările celor doi electroni sînt independente, neexistînd nici o corelație între ele.

Aceasta ar însemna că orbitalul  $\varphi_1$  a reprezentat un „ghid” pentru electronul 1, și orbitalul  $\varphi_2$  un „ghid” pentru electronul 2. Următoarele fapte par să confirme această afirmație. Folosind modelul electronului independent, starea fundamentală a atomului de heliu poate fi reprezentată de funcția :

$$\Phi_1 = \Psi_{1.0.0}(M_a) \Psi_{1.0.0}(M_b) = Ks(M_a) Ks(M_b) = N^2 e^{-2r_a/a_0} e^{-2r_b/a_0} \quad (2.16)$$

în care  $N$  reprezintă constanta de normare. Energia stării fundamentale va fi :

$$E_1^0 = 2 \epsilon_1 \quad (2.17)$$

în care  $\epsilon_1$  reprezintă energia asociată cu orbitalul  $\Psi_{1.0.0}$ .

Deoarece energia  $\epsilon_1$  asociată funcției hirogenoide corespunzătoare unui nucleu de sarcină  $Ze$  este :

$$\epsilon_1 = - \frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (2.18)$$

energia stării fundamentale a atomului de heliu în cadrul modelului electronului independent se poate scrie sub forma :

$$E_1^0 = -\frac{16\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} = -108 \text{ eV} \quad (2.19)$$

Valoarea experimentală fiind  $-78,6 \text{ eV}$ , se observă că neglijarea interacției coulombiene între electroni conduce la un exces al energiei de legătură de aproximativ  $30 \text{ eV}$ .

Considerind o stare excitată reprezentată de :

$$\Phi_2 = Ks(\mathbf{M}_a) Ls(\mathbf{M}_b) \quad (2.20)$$

se va obține energia :

$$E_2^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad (2.21)$$

în care  $\epsilon_2$  reprezintă energia asociată cu  $Ls$  (sau  $\Psi_{2,0,0}$ ). Energia de tranziție dintre cele două stări este :

$$E = E_2^0 - E_1^0 = \epsilon_2 - \epsilon_1 \quad (2.22)$$

Se poate trage concluzia că trecerea de la starea fundamentală la starea excitată considerată corespunde excitării unui electron din orbitalul  $\varphi_1$  către orbitalul  $\varphi_2$ .

Să considerăm ionizarea acestei stări excitate a heliului. Starea fundamentală a ionului  $\text{He}^+$  corespunzător este reprezentată de funcția :

$$E_1^+ = \Psi_{1,0,0}(\mathbf{M}) = Ks(\mathbf{M}) \quad (2.23)$$

a cărei energie este  $\epsilon_1$ . Rezultă că energia de ionizare este :

$$I = E_2^0 - E_1^+ = \epsilon_2 \quad (2.24)$$

Se poate spune că pentru a obține ionul de heliu trebuie îndepărtat electronul 2 din orbitalul  $Ls$  : aceasta corespunde abordării prin modelul straturilor electronice.

O astfel de tratare ar fi posibilă dacă nu ar exista spinul electronic, principiul indiscernabilității și principiul lui Pauli. *În cele ce urmează se va arăta că, datorită acestor principii, orice descriere în raport cu modelul straturilor este neconsistentă.*

Pentru aceasta, trebuie reamintite întâi câteva proprietăți ale operatorilor de spin. S-a stabilit anterior, că spinul unui electron este reprezentat de patru operatori : cei trei operatori  $\mathcal{S}_x, \mathcal{S}_y, \mathcal{S}_z$  asociați cu proiecțiile spinului și operatorul  $\mathcal{S}^2$  asociat cu pătratul valorii sale. Cei patru operatori sînt corelați prin următoarea relație :

$$\mathcal{S}^2 = \mathcal{S}_x^2 + \mathcal{S}_y^2 + \mathcal{S}_z^2 \quad (2.25)$$

Acești operatori respectă aceleași reguli de comutare ca operatorii momentului unghiular :

$$\begin{aligned}\mathcal{S}_x \mathcal{S}_y - \mathcal{S}_y \mathcal{S}_x &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{S}_z \\ \mathcal{S}_y \mathcal{S}_z - \mathcal{S}_z \mathcal{S}_y &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{S}_x \\ \mathcal{S}_z \mathcal{S}_x - \mathcal{S}_x \mathcal{S}_z &= -\frac{\hbar}{2\pi i} \mathcal{S}_y \\ \mathcal{S}^2 \mathcal{S}_i - \mathcal{S}_i \mathcal{S}^2 &= 0\end{aligned}\tag{2.26}$$

în care  $\mathcal{S}_i$  reprezintă unul din cei trei operatori  $\mathcal{S}_x$ ,  $\mathcal{S}_y$  sau  $\mathcal{S}_z$ .

Deoarece valoarea proiecției spinului este numai  $\pm \hbar/4\pi$ , fiecare  $\mathcal{S}_i$  va trebui reprezentat ca un operator ce posedă numai aceste două valori proprii. Se pot alege următoarele trei matrice bidimensionale care operează într-un spațiu bidimensional (numit spațiu de spin) și posedă vectorii proprii :

$$S_x = \frac{\hbar}{4\pi} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_y = \frac{\hbar}{4\pi} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{4\pi} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{2.27}$$

Acești vectori pot fi reprezentați de funcții, folosind următorul procedeu. Să considerăm două funcții  $\alpha(\omega)$  și  $\beta(\omega)$  (în care  $\omega$  poate lua numai cele două valori  $\pm \hbar/4\pi$ ) care satisfac relațiile :

$$\begin{aligned}\alpha\left(+\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= 1, & \beta\left(+\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= 0 \\ \alpha\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= 0, & \beta\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= 1\end{aligned}\tag{2.28}$$

Dacă rezultatul matricei  $A$  asupra funcției  $\sigma(\omega)$  este definit de expresiile :

$$\sigma'(\omega) = A \sigma(\omega)$$

în care

$$\begin{aligned}\sigma'\left(+\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= a_{11}\sigma\left(+\frac{\hbar}{4\pi}\right) + a_{12}\sigma\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right) \\ \sigma'\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right) &= a_{21}\sigma\left(+\frac{\hbar}{4\pi}\right) + a_{22}\sigma\left(-\frac{\hbar}{4\pi}\right)\end{aligned}\tag{2.29}$$

se vede ușor că funcțiile  $\alpha(\omega)$  și  $\beta(\omega)$  sînt funcții proprii ale operatorilor  $\mathcal{S}_z$ . Calculînd, de exemplu :

$$\sigma'(\omega) = \mathcal{S}_z \alpha(\omega)$$

se obține :

$$\begin{aligned} \sigma'\left(+\frac{h}{4\pi}\right) &= \frac{h}{4\pi} \alpha\left(+\frac{h}{4\pi}\right) \\ \sigma'\left(-\frac{h}{4\pi}\right) &= -\frac{h}{4\pi} \alpha\left(-\frac{h}{4\pi}\right) = 0 \end{aligned} \quad (2.30)$$

Deci :

$$\mathcal{S}_z \alpha(\omega) = \frac{h}{4\pi} \alpha(\omega) \quad (2.31)$$

și  $\alpha(\omega)$  apare ca funcție proprie asociată cu valoarea proprie  $+h/4\pi$  a operatorului  $\mathcal{S}_z$ . Se arată ușor că  $\beta(\omega)$  corespunde valorii proprii  $-h/4\pi$ .

Considerînd un sistem de  $n$  electroni, se introduce un șir de coordonate de spin  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i, \dots, \omega_n$  și se definește un operator  $\mathcal{S}_i$  :

$$\mathcal{S}_i = \sum_j \mathcal{S}_i^{(j)} \quad (2.32)$$

fiecare operator  $\mathcal{S}_i^{(j)}$  fiind una din matricele (2.27) ce acționează asupra coordonatei  $\omega_i$ . Revenind la atomul de heliu :

$$\mathcal{S}_z = \mathcal{S}_z^{(1)} + \mathcal{S}_z^{(2)} \quad (2.33)$$

și considerînd efectul acestui operator asupra funcției  $\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_z \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) &= (\mathcal{S}_z^{(1)} + \mathcal{S}_z^{(2)}) \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) = \\ &= \alpha(\omega_2) \mathcal{S}_z^{(1)} \alpha(\omega_1) + \alpha(\omega_1) \mathcal{S}_z^{(2)} \alpha(\omega_2) = \alpha(\omega_2)\alpha(\omega_1) \left( \frac{h}{4\pi} + \frac{h}{4\pi} \right) \end{aligned} \quad (2.34)$$

Funcția  $\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$  este o funcție proprie lui  $\mathcal{S}_z$ , valoarea proprie corespunzătoare fiind  $h/2\pi$ .

Pornind de la aceste definiții se poate arăta că operatorii  $\mathcal{S}^2$  au valori proprii date de expresia :

$$S(S+1) \frac{h^2}{4\pi^2} \quad (2.35)$$

$S$  fiind un număr întreg, dacă  $n$  este par și un număr semiîntreg, dacă  $n$  este impar. Pentru o valoare dată  $S$  a acestui număr cuantic, valorile



proprii corespunzătoare proiecției spinului sint :

$$s \frac{\hbar}{2\pi} \quad (2.36)$$

în care :

$$-S \leq 2s \leq S$$

$s$  fiind întreg sau semiîntreg în aceleași condiții ca  $S$ .

În cazul unui sistem de doi electroni se arată ușor că funcția

$$\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) - \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \quad (2.37)$$

este o funcție proprie a operatorului  $\mathcal{S}^2$  (cu valoarea proprie 0) și o funcție proprie a operatorului  $\mathcal{S}_z$  (cu valoarea proprie 0). Cele trei funcții :

$$\begin{aligned} &\alpha(\omega_1)\beta(\omega_2) + \beta(\omega_1)\alpha(\omega_2) \\ &\alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\beta(\omega_1)\beta(\omega_2)$$

sint funcții proprii ale operatorului  $\mathcal{S}^2$  cu valoarea proprie  $2\hbar^2/4\pi^2$ . Ele sint totodată și funcții proprii ale operatorului  $\mathcal{S}_z$  cu valorile proprii 0,  $\hbar/2\pi$ ,  $-\hbar/2\pi$ .

Din această cauză se spune că valoarea proprie 0 a operatorului  $\mathcal{S}^2$  descrie o stare de *singlet*, în timp ce valoarea proprie  $\hbar^2/2\pi^2$  descrie o stare de *triplet*. Mai mult, se vede că funcția de spin corespunzătoare stării de singlet este antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor de spin, în timp ce funcțiile de spin corespunzătoare stării de triplet sint asimetrice.

Pentru satisfacerea principiului lui Pauli trebuie construită o funcție de undă totală, antisimetrică în raport cu permutarea simultană a coordonatelor de spațiu și spin. Este evident că pentru aceasta, funcția de spin a stării de singlet trebuie înmulțită cu o funcție simetrică de coordonate spațiale, iar funcția stării de triplet cu o funcție spațială antisimetrică.

Funcția de undă spațială a stării fundamentale (2.16) este simetrică ; pentru a obține o funcție de undă convenabilă, ea va trebui înmulțită cu o funcție de spin antisimetrică. Starea fundamentală a atomului de heliu va putea fi deci reprezentată de funcția :

$$\Phi_{1T} = Ks(M_a)Ks(M_b)[\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \quad (2.39)$$

care corespunde unui singlet. Spre deosebire de aceasta, o funcție excitată de coordonatele spațiale de tipul (2.20) nu este nici simetrică, nici antisimetrică și înainte de a fi introdusă în funcția de undă totală, va trebui transformată. Este evident că funcția  $Ls(M_a)Ks(M_b)$  este funcție proprie hamiltonianului  $H^0$  în aceeași măsură ca și funcția  $Ks(M_a)Ls(M_b)$ ,

ambele corespunzând aceleiași valori proprii  $E_2^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2$ . De aceea o combinație liniară de tipul :

$$\lambda Ks(M_a)Ls(M_b) + \mu Ls(M_a)Ks(M_b)$$

va fi de asemenea o funcție proprie, cu aceeași valoare proprie. Este evident că printre combinațiile liniare :

$$\Phi_2^S = Ks(M_a)Ls(M_b) + Ls(M_a)Ks(M_b) \quad (2.40)$$

este o funcție simetrică și poate fi combinată cu o funcție de spin antisimetrică, pentru a reprezenta o stare de singlet și :

$$\Phi_2^A = Ks(M_a)Ls(M_b) - Ls(M_a)Ks(M_b) \quad (2.41)$$

poate fi combinată cu una din cele trei funcții de spin simetrice, pentru a reprezenta o stare de triplet. Se spune că stările de singlet și triplet astfel obținute sînt produse de aceeași configurație  $LsMs$ . *O configurație este reprezentată de aceea printr-o anumită alegere a orbitalelor atomice.*

Funcția de undă totală corespunzătoare stării de singlet va fi :

$$\Phi_{2T}^S = N[Ks(M_a)Ls(M_b) + Ls(M_a)Ks(M_b)][\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) - \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \quad (2.42)$$

iar funcțiile totale de undă corespunzătoare stării de triplet vor fi :

$$\Phi_{2T}^T = N[Ks(M_a)Ls(M_b) - Ls(M_a)Ks(M_b)] \begin{cases} [\alpha(\omega_a)\beta(\omega_b) + \beta(\omega_a)\alpha(\omega_b)] \\ \alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \\ \beta(\omega_a)\beta(\omega_b) \end{cases} \quad (2.43)$$

Se poate arăta ușor că, folosind astfel de funcții, se introduce o corelație puternică a mișcărilor celor doi electroni.

Să considerăm starea de singlet. Probabilitatea  $dp_{12}$  de a găsi simultan electronul 1 cu spinul  $h/4\pi$  în  $dr_a$  și electronul 2 cu spinul  $-h/4\pi$  în  $dr_b$  este :

$$\begin{aligned} dp_{12} &= dr_a dr_b N^2 [Ks(M_a)Ls(M_b) + Ls(M_a)Ks(M_b)]^2 = \\ &= dr_a dr_b N^2 [K^2s(M_a)L^2s(M_b) + 2Ks(M_a)Ls(M_a)Ks(M_b)Ls(M_b) + \\ &\quad + L^2s(M_a)K^2s(M_b)] \end{aligned} \quad (2.44)$$

Probabilitatea  $dp_1$  de a găsi simultan electronul 1 în  $dr_a$  și cu spinul  $+h/4\pi$  este :

$$dp_1 = \int dp_{12} dr_b = N^2 [K^2s(M_a) + L^2s(M_a)] dr_a \quad (2.45)$$

dacă se ține seama de ortogonalitatea funcțiilor  $Ks$  și  $Ls$ .

În mod similar, probabilitatea  $dp_2$  de a găsi electronul 2 în  $dr_b$  cu spinul  $-\hbar/4\pi$  este :

$$dp_2 = \int dp_{12} dr_a = N^2 [K^2 s(M_b) + L^2 s(M_b)] dr_b \quad (2.46)$$

De aceea :

$$dp_1 dp_2 = N^4 [K^2 s(M_a) K^2 s(M_b) + K^2 s(M_a) L^2 s(M_b) + L^2 s(M_a) K^2 s(M_b) + L^2 s(M_a) L^2 s(M_b)] dr_a dr_b \quad (2.47)$$

Reiese că  $dp_{12}$  nu este egal cu  $dp_1 dp_2$ .

*Mișcările celor doi electroni nu sînt independente : ele sînt corelate. Electronii nu mai sînt independenți, deși modelul folosit este modelul electronului independent! Mai mult, ecuația (2.45) arată că mișcarea electronului 1 depinde de ambele funcții  $Ks$  și  $Ls$ . Considerînd indiscernabilitatea electronilor, nu mai este posibilă asocierea unui electron cu un orbital. Deoarece un electron anumit este „ghidat” de toate orbitalele introduse în funcția de undă, modelul straturilor de electroni devine inconsistent (a vorbi în termeni de straturi electronice devine înpropriu).*

Pentru a sublinia efectul puternic de corelare care apare într-o funcție de tip  $\Phi_{2T}$ , se poate considera ca un alt exemplu funcția :

$$\Phi_{3T} = N [Ls(M_a) Lp_0(M_b) - Lp_0(M_a) Ls(M_b)] \alpha(\omega_a) \alpha(\omega_b) \quad (2.48)$$

S-a văzut că partea unghiulară a funcției  $Lp_0$  este proporțională cu  $\cos \theta$  (vezi ecuația (1.52)). Pentru simplificare se poate presupune că părțile radiale ale funcțiilor  $Ls$  și  $Lp_0$  sînt identice cu o anumită funcție  $R(r)$ . Ecuația (2.48) devine :

$$\Phi_{3T} = N R(r_a) R(r_b) (\cos \theta_b - \cos \theta_a) \alpha(\omega_a) \alpha(\omega_b) \quad (2.49)$$

Funcția de undă se anulează cînd

$$\theta_a = \theta_b$$

Densitatea probabilității de a găsi simultan electronul 1 într-un punct  $M_a$  corespunzător unui anumit unghi  $\theta_a$  și electronul 2 într-un punct  $M_b$  corespunzător aceluiași unghi este zero : prezența unui electron pe direcția  $\theta_a$  interzice prezența unui alt electron pe aceeași direcție. Pe de altă parte, modulul funcției (2.49) atinge valoarea maximă cînd

$$\theta_a = 0 \quad \text{și} \quad \theta_b = 180^\circ$$

Densitatea de probabilitate devine mare cînd  $M_a$  și  $M_b$  sînt descrise de aceste unghiuri.

Totuși este important de remarcat, că simetrizarea funcțiilor nu modifică energia asociată cu o stare. *De aceea, toate relațiile energetice stabilite înainte de a face o astfel de operație rămân valabile. Denumirea de strat electronic este inconsistentă dar conduce la concluzii corecte din punct de vedere energetic.*

Generalizarea modelului electronului independent pentru atomii cu mai mulți electroni nu este dificilă. Fie  $n$  numărul de electroni. Neglijând toate interacțiunile coulombiene, se obține hamiltonianul  $H^0$  :

$$H^0 = \sum_i (T_i + F_i) \quad (2.50)$$

Dacă  $Z$  reprezintă numărul atomic, trebuie considerată ecuația :

$$(T + F)\varphi_i(M) = \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{Ze^2}{r} \right) \varphi_i(M) = \varepsilon_i \varphi_i(M) \quad (2.51)$$

Funcțiile proprii  $\varphi_i(M)$  sînt funcții de tip hidrogenoid. Un produs de  $n$  funcții  $\varphi_i(M)$  :

$$\Phi_j(M_a \dots M_p) = \varphi_{k_a}(M_a) \varphi_{k_b}(M_b) \dots \varphi_{k_p}(M_p) \quad (2.52)$$

în care  $j$  caracterizează o alegere arbitrară a valorilor lui  $\varphi$ , este o funcție proprie a operatorului  $H^0$ , corespunzînd valorii proprii :

$$E_j = \varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} + \dots + \varepsilon_{k_p} \quad (2.53)$$

Funcțiile  $\varphi$  se numesc *orbitale atomice*. Pentru a ține cont de existența spinului, de principiul indiscernabilității și de principiul lui Pauli, trebuie folosită expresia :

$$\Phi_{jT} = \sum_P (-1)^P P \Phi_j \sigma \quad (2.54)$$

Detaliile de folosire ale acestui algoritm se găsesc în multe texte [3]. Dacă valoarea spinului și proiecția sa pe axa  $z$  sînt bine definite,  $\sigma$  va fi o funcție proprie a operatorilor  $\mathcal{S}^2$  și  $\mathcal{S}_z$ . Operatorul  $\sum_P (-1)^P P$  se numește un *antisimetrizator*. Acest operator implică considerarea simultană a tuturor permutărilor posibile ale coordonatelor spațiale și de spin în  $\Phi$  și  $\sigma$ , suma funcțiilor rezultate fiind pozitivă cînd numărul de permutări este par și negativă cînd numărul de permutări este impar. Rezultatul aplicării unui astfel de operator asupra oricărei funcții  $\Phi \sigma$  este zero sau o funcție antisimetrică.

Revenind la atomul de heliu și considerînd o stare de triplet descrisă de funcția de spin :

$$\sigma = \alpha(\omega_a) \alpha(\omega_b)$$

se observă că încercarea de a obține funcția :

$$\Phi_T = \sum_P (-1)^P P Ks(M_a) Ks(M_b) \alpha(\omega_a) \alpha(\omega_b) \quad (2.55)$$

conduce la :

$$\Phi_T = Ks(M_a)Ks(M_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) - Ks(M_b)Ks(M_a)\alpha(\omega_b)\alpha(\omega_a) = 0 \quad (2.56)$$

Funcția spațială  $Ks(M_a)Ks(M_b)$  nu poate reprezenta o stare de triplet, sau cu alte cuvinte nici o stare de triplet nu aparține configurației  $(Ks)^2$ , simbolul general pentru configurația  $KsKs$ . Dacă se consideră funcția :

$$\Phi_T = \sum_P (-1)^P PKs(M_a)Ls(M_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) \quad (2.57)$$

se obține ecuația

$$\Phi_T = Ks(M_a)Ls(M_b)\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b) - Ks(M_b)Ls(M_a)\alpha(\omega_b)\alpha(\omega_a), \quad (2.58)$$

respectiv una din funcțiile (2.43).

Se poate arăta că în cazul general, o funcție de spin  $\sigma$  are forma :

$$\sum_l C_{\beta}^{\alpha}(\omega_a)\beta(\omega_b) \dots \beta(\omega_p) \quad (2.59)$$

în care indicele  $l$  este asociat cu o anumită alegere de funcții  $\alpha$  sau  $\beta$ . Calculul coeficienților  $C$  poate fi făcut prin diferite tehnici, care nu vor fi descrise în acest cadru. Una din aceste tehnici constă în folosirea atât a operatorilor de proiecție [4] cât și a diagramelor ramificate [5]. O altă tehnică constă în diagonalizarea anumitor matrici de spin. Folosirea atât a operatorilor de proiecție cât și a matricelor de spin a fost descrisă de Dandel, Lefebvre și Moser [6]. Alte metode constau în folosirea operatorilor lui Young [7] sau, într-un procedeu algebric corelat cu operatorii de creare și anihilare, propus de Gouyet [8]. Articolele acestuia conțin o bibliografie completă asupra întregii probleme.

Dacă expresiile (2.59) și (2.52) sînt introduse în ecuația (2.54), funcția  $\Phi_{JT}$  ia forma :

$$\Phi_{JT} = \sum_l C_l \sum_P (-1)^P P \varphi_{k_a}(M_a)\alpha(\omega_a) \dots \varphi_{k_p}(M_p)\alpha(\omega_p) \quad (2.60)$$

Considerind un termen specific din această sumă, ca :

$$\sum_P (-1)^P P \varphi_{k_a}(M_a)\alpha(\omega_a) \dots \varphi_{k_p}(M_p)\beta(\omega_p) \quad (2.61)$$

acesta poate fi scris sub formă de determinant :

$$\begin{vmatrix} \varphi_{k_a}(M_a)\alpha(\omega_a) & \dots & \varphi_{k_p}(M_a)\beta(\omega_a) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_{k_a}(M_p)\alpha(\omega_p) & \dots & \varphi_{k_p}(M_p)\beta(\omega_p) \end{vmatrix} \quad (2.62)$$

Acesta este un determinant Slater. Fiecare produs al unui orbital  $\varphi$  și a unei funcții de spin  $\alpha$  sau  $\beta$  se numește un *spin-orbital*. Deseori, spin-orbitalul ce conține o funcție  $\alpha$  se notează simplu cu  $\varphi$ , în timp ce spin-orbi-

talul ce conține o funcție  $\beta$  se notează cu  $\varphi$ . Astfel, determinantul (2.62) se poate scrie ca :

$$\det \varphi_{k_a} \dots \bar{\varphi}_{k_p}$$

Ecuția (2.60) arată că anumite combinații liniare de determinanți Slater reprezintă funcții de undă convenabile în cadrul modelului electronului independent.

Este important de observat că, dacă același spin-orbital este introdus de două ori în același determinant, determinantul se anulează, avînd două coloane identice. Astfel într-un determinant Slater, un anumit orbital nu poate fi folosit mai mult decît de două ori (odată cu o funcție de spin  $\alpha$  și odată cu o funcție de spin  $\beta$ ). Dacă fiecare orbital este dublu folosit, cu o funcție de spin corespunzătoare valorilor proprii zero ale operatorilor  $\mathcal{S}^2$  și  $\mathcal{S}^3$ , funcția  $\Phi_{JT}$  devine :

$$\Phi_{JT} = \det \varphi_{k_a} \bar{\varphi}_{k_a} \varphi_{k_b} \bar{\varphi}_{k_b} \dots \varphi_{k_p} \bar{\varphi}_{k_p} \quad (2.63)$$

Suprafața corespunzătoare se numește o stare de strat închis.

### 2.1.2. Modelul electronului independent pentru molecule ; aproximația Born-Oppenheimer, orbitale moleculare

Considerînd întîi un exemplu simplu, molecula ionică de hidrogen, funcția de undă spațială se va scrie sub forma :

$$\Psi(N_A, N_B, M)$$

În această expresie, timpul nu este introdus explicit și  $N_A$ ,  $N_B$  și  $M$  reprezintă punctele care caracterizează pozițiile protonului 1, protonului 2 și, respectiv, electronului.

Ecuția lui Schrödinger corespunzătoare va fi :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta_A - \frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \Delta_B - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.64)$$

în care  $\Delta_A$ ,  $\Delta_B$ ,  $\Delta$  reprezintă operatorii Laplace ce acționează asupra funcției  $\psi$  în vecinătatea punctelor  $N_A$ ,  $N_B$  și  $M$ , respectiv,  $r_{AB}$  reprezintă distanța între  $N_A$  și  $N_B$ ,  $r_A$  distanța  $MN_A$  și  $r_B$  distanța  $MN_B$ . Rezolvarea acestei ecuații este dificilă și de aceea se folosește curent aproximația Born-Oppenheimer.

Deoarece masa  $\mu$  a protonului este foarte mare în comparație cu masa  $m$  a electronului este natural a considera întîi ecuația :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \phi_j = U_j \phi_j \quad (2.65)$$

Această ecuație se numește *ecuația electronică* și descrie mișcarea electronului în câmpul a două sarcini fixe  $+e$ , ce înlocuiesc protonii. Această ecuație se poate scrie și sub forma

$$(T_E + F) \phi_j = U_j \phi_j \quad (2.66)$$

în care  $T_E$  reprezintă operatorul de energie cinetică, iar  $F$  operatorul de energie potențială.

Pentru o mulțime de poziții date pentru  $N_A$  și  $N_B$ , funcția proprie  $\phi_j$  depinde numai de  $M$ . Funcțiile  $\phi_j$  formează o bază în spațiul Hilbert asociat cu funcțiile monoelectronice. Funcția  $\Psi_i$  obținută pentru două poziții date pentru  $N_A$  și  $N_B$  este o astfel de funcție. De aceea funcția  $\Psi_i$  poate fi dezvoltată în raport cu  $\phi_j$ :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{j=\infty} G_j \phi_j \quad (2.67)$$

Dacă pozițiile punctelor  $N_A$  și  $N_B$  sint schimbate, vor fi modificați și coeficienții  $G_j$  din ecuația (2.67). Astfel, pentru a fi mai explicită, ecuația (2.67) se poate scrie sub forma:

$$\Psi(N_A, N_B, M) = \sum_{j=1}^{j=\infty} G_j(N_A, N_B) \phi_j(N_A, N_B, M) \quad (2.68)$$

Considerind această expresie, ecuația (2.64) poate fi ușor transformată în:

$$\sum (T_N + T_E + F) G_j \phi_j = E_i \sum G_j \phi_j \quad (2.69)$$

Deoarece  $G_j$  depinde de  $M$ , ecuația (2.69) poate fi scrisă de asemenea ca:

$$\sum T_N G_j \phi_j + \sum G_j (T_E + F) \phi_j = E_i \sum G_j \phi_j \quad (2.70)$$

Dacă se ține seama și de ecuația (2.66) expresia de mai sus se reduce la:

$$\sum T_N G_j \phi_j + \sum G_j U_j \phi_j = E_i \sum G_j \phi_j \quad (2.71)$$

Multiplicând cei doi membri ai ecuației (2.71) cu  $\phi_k^*$  și integrând în raport cu  $M$  se obține:

$$\sum \int \phi_k^* T_N G_j \phi_j \, dr_M + \sum G_j U_j \int \phi_k^* \phi_j \, dr_M = E_i \sum G_j \int \phi_k^* \phi_j \, dr_M \quad (2.72)$$

deoarece  $G_j$  și  $U_j$  nu depind de  $M$ .

Funcțiile  $\phi_j$  se consideră ortonormalizate; de aceea :

$$\int \phi_k^* \phi_j \, d\tau_M = \delta_{kj} \quad (2.73)$$

și ecuația (2.72) se reduce la :

$$\sum \int \phi_k^* T_N G_j \phi_j \, d\tau_M + G_k U_k = E G_k \quad (2.74)$$

Pînă la acest punct nu s-a introdus nici o aproximație. În continuare va fi prezentată aproximația Born-Oppenheimer, alcătuită din două părți. În prima parte se presupune că pentru orice funcție  $G_j$  există un domeniu  $D_j$ , astfel încît pentru orice punct în afara domeniului funcția se anulează iar pentru orice punct în interiorul domeniului derivatele lui  $\phi_j$  în raport cu coordonatele lui  $X_A$  și  $X_B$  sînt mici. Cu alte cuvinte :

$$\begin{aligned} \forall j, \exists D_j, \forall N \notin D_j, \quad G_j &= 0 \\ \forall N \in D_j, \quad \begin{aligned} \frac{\partial \phi_j}{\partial X_i} &= 0 \end{aligned} \end{aligned} \quad (2.75)$$

$N_i$  fiind una din coordonatele asociate cu punctul  $N$ . Această presupunere implică faptul că funcțiile  $G_j$  (deci și nucleele) sînt localizate în volume mici, în care funcțiile  $\phi_j$  variază lent cu pozițiile  $X_A$  și  $X_B$ . În aceste condiții :

$$\frac{\partial}{\partial X_i} G_j \phi_j = \phi_j \frac{\partial G_j}{\partial X_i} + G_j \frac{\partial \phi_j}{\partial X_i}$$

se reduce la :

$$\frac{\partial}{\partial X_i} G_j \phi_j = \phi_j \frac{\partial G_j}{\partial X_i} \quad (2.76)$$

deoarece termenul  $G_j \frac{\partial \phi_j}{\partial X_i}$  se anulează pe întreg domeniul. De aceea :

$$T_N G_j \phi_j = \phi_j T_N G_j \quad (2.77)$$

și ecuația (2.74) se reduce la :

$$(T_N + U_k) G_{kp} = E_{kp} G_{kp} \quad (2.78)$$

În final, funcțiile  $G_k$  se pot calcula rezolvînd ecuația (2.78) după înlocuirea valorilor  $U_k$  obținute din rezolvarea ecuației electronice.



A doua parte a aproximației Born-Oppenheimer se bazează pe presupunerea existenței unui termen determinant în ecuația (2.68). Astfel o expresie aproximativă pentru  $\Psi_i$  va fi :

$$\Psi_i \simeq G_{kp} \phi_k \quad (2.79)$$

dacă membrul al doilea se reduce la acest termen determinant. Metoda de rezolvare a acestei ecuații va fi descrisă mai târziu (paragraful 7.1.1.).

Deoarece s-a presupus că funcția  $\phi_k$  este practic independentă de  $N_A$  și  $N_B$ , dacă  $G_{kp}$  este diferită de zero, densitatea probabilității de a găsi un proton în punctul N va depinde în principal de funcția  $G$ . Această funcție se numește *funcție nucleară*, și, în consecință ecuația (2.78) se numește *ecuație nucleară*. Condiția de localizabilitate pentru  $G$  constă în aceea că poziția relativă a protonilor să fie reprezentată printr-un volum mic. Interpretarea rezultatelor experimentale arată că această presupunere este convenabilă pentru multe stări moleculare.

În rezumat, se poate spune că este posibil (cel puțin în principiu) calculul unei funcții spațiale totale pentru o moleculă, dacă se folosește un model în care nucleele sînt înlocuite cu sarcini electrice fixe. Se rezolvă apoi ecuația electronică corespunzătoare. Valorile proprii  $U_k$  și funcțiile proprii  $\phi_k$  vor depinde de pozițiile sarcinilor fixe. Pentru o anumită valoare  $U_k$  se poate scrie ecuația nucleară care va avea valorile proprii  $E_{kp}$  și funcțiile proprii  $G_{kp}$ . Produsul :

$$G_{kp} \phi_p$$

reprezintă o funcție aproximativă totală a moleculei.

Rezultatele care pot fi obținute prin rezolvarea ecuației electronice pentru diferite molecule au fost discutate în capitolul 1. Alte exemple vor fi discutate în capitolele următoare. Rezultatele obținute din ecuațiile nucleare, care se referă la descrierea mișcării nucleelor, vor fi analizate mai târziu.

Aproximația Born-Oppenheimer [9] a fost îmbunătățită de diferiți autori [10].

Să considerăm o moleculă polielectronică cu  $n$  electroni și  $n'$  nuclee. Funcția de undă spațială se poate scrie sub forma :

$$\Psi(N_A, N_B, \dots, N_L, \dots, N_P, M_a, M_b, \dots, M_l, \dots, M_{q'})$$

cu notațiile obișnuite. Ecuația Schrödinger va fi :

$$\left( \sum_L - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_L} \Delta_L + \sum_l - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_l + \sum_i E_i + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{L < L'} \frac{Z_L Z_{L'} e^2}{r_{LL'}} \right) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (2.80)$$

în care  $r_{i,i'}$  reprezintă distanța  $M_i M_{i'}$ ,  $r_{L,L'}$  distanța  $N_L N_{L'}$  iar  $Z_{L,e}$  este sarcina nucleului din punctul  $N_L$ .

Operatorul energiei potențiale  $F_i$  va avea expresia :

$$F_i = \sum_L - \frac{e^2 Z_L}{r_{i,L}} \quad (2.81)$$

în care  $r_{i,L}$  reprezintă distanța  $M_i, N_L$ .

Dacă se introduce aproximația Born-Oppenheimer, se ajunge la ecuația electronică :

$$\left[ \sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + F_i \right) + \sum_{i < i'} \frac{e^2}{r_{i,i'}} \right] \phi_j = \left( U_j - \sum_{L < L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2 \right) \phi_j \quad (2.82)$$

Ca și în cazul atomilor, această ecuație nu se poate rezolva, de aceea este util modelul electronului independent, care, neglijînd interacțiunile dintre electroni, conduce la ecuația :

$$\sum_i \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i + F_i \right) \Phi_j = \left( U_j - \sum_{L < L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2 \right) \Phi_j \quad (2.83)$$

Pentru rezolvarea acestei ecuații, trebuie rezolvată mai întii următoarea ecuație :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + F \right) \varphi_k(M) = \epsilon_k \varphi_k(M) \quad (2.84)$$

care descrie mișcarea unui electron izolat în câmpul sarcinilor  $Z_{L,e}$  fixate în punctul  $N_L$ . Funcțiile  $\varphi_k$  se numesc *orbitale moleculare*.

Toate cele arătate pentru atomi pot fi extinse și la molecule. Funcțiile  $\Phi_j$  pot fi obținute ca produse de  $n$  orbitale. Valoarea proprie :

$$U_j = \sum_{L < L'} \frac{Z_L Z_{L'}}{r_{L,L'}} e^2$$

este suma energiilor orbitalelor introduse în funcțiile  $\Phi_j$ , electronii fiind într-adevăr independenți. Indiscernabilitatea electronilor, existența spinului și principiul lui Pauli determină folosirea unei combinații liniare de determinanți Slater construiți pe spin-orbitale. Astfel se introduce o corelație puternică între electroni, deși modelul consideră electronii independenți. Mai mult, un orbital dat nu poate fi folosit mai mult decît de două ori.

Pentru exemplificarea folosirii acestui model în cazul moleculelor se va considera molecula de hidrogen. Ecuația electronică este :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_b + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} \right) \phi_j = U_j \phi_j \quad (2.85)$$

În cadrul modelului electronului independent, ecuația electronică se reduce la :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_a - \frac{e^2}{r_{aA}} - \frac{e^2}{r_{aB}} - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_b - \frac{e^2}{r_{bA}} - \frac{e^2}{r_{bB}} \right) \Phi_j - \left( U_j - \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \Phi_j \quad (2.86)$$

Orbitalele moleculare  $\varphi$  sînt soluțiile următoarei ecuații :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_M - \frac{e^2}{r_{MA}} - \frac{e^2}{r_{MB}} \right) \varphi_k(M) = \varepsilon_k \varphi_k(M) \quad (2.87)$$

Orice produs de două orbitale :

$$\varphi_i(M_a) \varphi_k(M_b) \quad (2.88)$$

reprezintă o soluție a ecuației (2.86).

Pentru a ține seama de spin și de principiul lui Pauli un produs de tipul (2.88) trebuie transformat într-o funcție totală antisimetrizată. Deoarece în cadrul aproximației Born-Oppenheimer molecula de hidrogen reprezintă o problemă de doi electroni, se vor putea folosi funcții similare cu cele obținute în cazul heliului (ecuațiile (2.42) și (2.43). De exemplu, starea de singlet va fi descrisă de funcția :

$$\Phi_T^S = N [\varphi_k(M_a) \varphi_k(M_b) + \varphi_k(M_a) \varphi_k(M_b)] [\alpha(\omega_a) \beta(\omega_b) - \beta(\omega_a) \alpha(\omega_b)] \quad (2.89)$$

### 2.1.3. Îmbunătățirea orbitalelor atomice : metodele variaționale, orbitalele Slater, metoda cîmpului selfconsistent pentru atomi

S-a văzut (ecuația (2.16)) că modelul electronului independent asociază starea fundamentală a atomului de heliu cu funcția :

$$\Phi_1 = N^2 e^{-2r_a/a_0} e^{-2r_b/a_0} \quad (2.90)$$

Energia corespunzătoare (-108 eV) este departe de valoarea experimentală (-78,6 eV), funcția  $\Phi_1$  trebuind deci îmbunătățită. Pentru a îmbunătăți această funcție trebuie ținut seamă (cel puțin parțial) de interacțiile coulombiene între electroni, neglijate total pînă în prezent. Să presupunem că la un anumit moment nucleul și cei doi electroni se găsesc pe aceeași linie, unul dintre electroni fiind situat între nucleu și celălalt electron. Repulsia coulombiană între electroni anulează o parte din atracția pe care nucleul o exercită asupra electronului situat către exterior. Se spune deci că primul electron introduce un anumit *efect de ecranare* a nucleului în raport cu celălalt electron, un efect care pare să reducă sarcina electrică a nucleului. Aceasta sugerează că repulsia coulombiană între electroni poate fi înlocuită printr-o scădere a sarcinii nucleare.

În final, sîntem puși în situația de a încerca funcția :

$$G_Z = N_Z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \quad (2.91)$$

în care  $Z$  este un număr mai mic decît 2. Se pune problema determinării valorii optime a parametrului  $Z$ . Aceasta va depinde de scopul calculelor.

Dacă ne interesează energia atomului, se vor alege valorile lui  $Z$  care conduc la o energie cât mai apropiată de valoarea experimentală; calea indicată constituie procedeul tipic metodelor variaționale.

Pentru a continua tratarea acestui caz, trebuie demonstrată mai întâi teorema Eckart [11]. Să considerăm o ecuație Schrödinger :

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2.92)$$

și o funcție arbitrară normalizată  $G$ , care să aparțină aceluiași spațiu Hilbert ca și funcțiile  $\Psi_i$ . Se va arăta că integrala :

$$I = \int G^* H G \, dv \quad (2.93)$$

(numită integrala variațională) reprezintă o limită superioară a celei mai mici valori proprii  $E_1$ .

În general, se presupune că pentru orice operator linear și hermitic ca hamiltonianul  $H$  se poate construi o mulțime completă de funcții proprii ortonormalizate. Fie  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_j, \dots$  această mulțime completă.

Deoarece funcția  $G$  aparține aceluiași spațiu Hilbert, ea poate fi dezvoltată în raport cu funcțiile  $\Psi_j$  :

$$G = \sum_j C_j \Psi_j \quad (2.94)$$

Introducând această extindere în ecuația (2.93), rezultă că :

$$I = \sum_j \sum_{j'} C_j^* C_{j'} \int \Psi_j^* H \Psi_{j'} \, dv \quad (2.95)$$

Ținând seamă de ecuația (2.92), se obține :

$$I = \sum_j \sum_{j'} C_j^* C_{j'} E_j \int \Psi_j^* \Psi_{j'} \, dv \quad (2.96)$$

Dar, funcțiile  $\Psi_i$  constituie o mulțime ortonormalizată :

$$\int \Psi_j^* \Psi_{j'} \, dv = \delta_{jj'} \quad (2.97)$$

în care  $\delta_{jj'}$ , reprezintă simbolul lui Kronecker, adică este egal cu unitatea pentru  $j = j'$  și zero pentru  $j \neq j'$ . În final, ecuația (2.96) se reduce la :

$$I = \sum_j (C_j)^2 E_j \quad (2.98)$$

Deoarece  $G$  este o funcție normalizată :

$$\sum_j C_j^2 = 1 \quad (2.99)$$

Deci :

$$E_1 = \sum_j C_j^2 E_j \quad (2.100)$$

Scăzând valoarea  $E_1$  din ambii membri ai ecuației (2.98), se obține :

$$I - E_1 = \sum_j |C_j|^2 (E_j - E_1) \quad (2.101)$$

Deoarece  $E_j$  este mai mare sau egală cu  $E_1$  pentru toate valorile  $j$  iar coeficienții  $C_j^2$  sînt toți sau pozitivi sau zero, termenul drept al ecuației (2.101) este pozitiv sau zero. De aceea :

$$I \geq E_1 \quad (2.102)$$

Am demonstrat că  $I$  reprezintă întotdeauna o limită superioară pentru energia stării fundamentale  $E_1$ .

Această metodă stă la baza metodei variaționale de calcul a valorilor aproximative pentru cel mai coborît nivel energetic al unui sistem. Dacă vom alege un număr de funcții variaționale  $G_a, G_b, G_c \dots$  și vom calcula valorile  $I_a, I_b, I_c, \dots$  corespunzătoare, fiecare din valorile lui  $I$  va fi mai mare decît energia  $E_1$ , așa încît valoarea cea mai coborîtă va fi cea mai apropiată de  $E_1$ , adică cea mai bună.

Revenind la funcția  $G_z$  (ecuația (2.91)) asociată cu starea fundamentală a atomului de heliu, va trebui calculată integrala variațională. :

$$I_z = \int G_z^* H G_z \, dv \quad (2.103)$$

în care  $H$  reprezintă hamiltonianul exact (ce include și repulsia coulombiană între electroni) și va trebui căutată valoarea parametrului  $Z$  care corespunde la cea mai mică valoare posibilă pentru  $I_z$ . Expresia explicită a lui  $I_z$  este :

$$I_z = \int N_z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta_b + \frac{e^2}{r_{ab}} - \frac{2e^2}{r_a} - \frac{2e^2}{r_b} \right) \times \\ \times N_z^2 e^{-Zr_a/a_0} e^{-Zr_b/a_0} \, dv_a \, dv_b \quad (2.104)$$

Un calcul simplu conduce la :

$$I_z = \frac{\pi^2 m e^4}{\hbar^2} \left[ 4Z^2 + \left( \frac{5}{2} - 16 \right) Z \right] \quad (2.105)$$

Valoarea minimă pentru  $I_z$  se obține cînd :

$$\frac{\partial I_z}{\partial Z} = 0 \quad (2.106)$$

respectiv :

$$Z = 2 - \frac{5}{16} \quad (2.107)$$

Pentru această valoare a parametrului  $Z$ , integrala variațională  $I_z$  ia valoarea de  $-77$  eV. Aceasta reprezintă o estimare satisfăcătoare pentru energia stării fundamentale a atomului de heliu, diferența dintre această valoare și cea experimentală fiind numai de  $1,6$  eV. Reiese deci că introducerea parametrului  $Z$  în orbitalul atomic permițe o îmbunătățire semnificativă a funcției de undă. Se poate spune că funcția :

$$e^{-Zr/a_0}$$

cu  $Z = 2 - (5/16)$ , reprezintă un *orbital atomic îmbunătățit* pentru descrierea stării fundamentale a atomului de heliu.

Același procedeu poate fi extins și la alți atomi dar calculele devin greoaie. Exemple de astfel de calcule pot fi găsite în multe cărți [12]. Slater a descris un procedeu empiric de introducere a efectului de ecranare [13]. Acest procedeu nu va fi descris aici, fiind acum foarte rar folosit.

Trebuie reamintit însă, că pentru simplificarea calculului, Slater a înlocuit orbitalele de tip hidrogenoid cu alte funcții  $\chi$ , numite orbitale Slater și descrise de următoarea expresie :

$$\chi = r^{n-1} e^{-\xi r} \times \text{partea unghiulară în } \theta \text{ și } \varphi \quad (2.108)$$

În articolul lui Slater, valorile  $\xi$  au fost calculate prin reguli empirice, dar pot fi calculați și exponenți optimi folosind metoda variațională.

Dacă se consideră cîte o singură exponențială pentru fiecare orbital se obține *setul de bază minimal*. În principiu, nu există nici o limită a numărului de termeni considerați dacă sînt de simetrie corectă. Deseori, se folosește pentru reprezentarea fiecărui orbital atomic, o combinație de două funcții Slater  $\chi$  cu exponenți puțin diferiți. Un astfel de set de bază se numește *un set de bază dublu zeta*. În tabelul 2.1 sînt date exemple pentru astfel de seturi de bază (cu excepția orbitalelor  $d$ , reprezentate de o singură funcție Slater).

Tabelul 2.1  
Exponenți  $\xi$  pentru atomii de carbon, azot  
și oxigen [14]

Tipul	C	N	O
$1s\sigma$	5,304	6,213	7,165
$1s\pi$	8,383	9,268	10,614
$2s\sigma$	1,269	1,468	1,601
$2s\pi$	1,856	2,242	2,589
$2p\sigma$	1,287	1,528	1,651
$2p\pi$	2,853	3,337	3,675
$3d\sigma$	1,895	1,935	2,103
$2f\pi$	1,287	1,529	1,651
$2p\pi$	2,836	3,337	3,675
$3d\pi$	1,175	1,429	3,019

Trebuie reamintit că în cazul atomului de heliu valoarea optimă a parametrului variațional din ecuația (2.91),  $Z$ , conduce la o valoare a energiei stării fundamentale de 77 eV, valoarea experimentală fiind de 78,6 eV. Pentru a reduce și diferența rămasă, funcția de undă trebuie din nou îmbunătățită. Se poate considera că forma exponențială aleasă pentru funcția de undă nu este cea mai potrivită și se poate alege o funcție de tipul :

$$G = \varphi_1(M_a)\varphi_2(M_b) \quad (2.109)$$

în care orbitalele  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$  sînt funcții complete necunoscute, ce trebuie obținute prin metoda variațională. Pentru a calcula cele mai bune funcții de acest tip trebuie pornit de la următoarea expresie :

$$H\Psi = E\Psi \Leftrightarrow \delta \int \Psi^*(H-E)\Psi dr = 0 \quad (2.110)$$

Pentru a demonstra această relație trebuie obținută o altă formă pentru cel de-al doilea termen. Să considerăm o variație  $\delta\psi$  a funcției de undă. Integrala  $J = \int \psi^* (H - E) \psi \, dr$  devine :

$$\begin{aligned} J + \Delta J &= \int (\psi^* + \delta\psi^*) (H - E) (\psi + \delta\psi) \, dr = \\ &= J + \int \psi^* (H - E) \delta\psi \, dr + \int \delta\psi^* (H - E) \psi \, dr + \\ &+ \int \delta\psi^* (H - E) \delta\psi \, dr \end{aligned} \quad (2.111)$$

Prima variație  $\delta J$  este :

$$\begin{aligned} \delta J &= \delta \int \psi^* (H - E) \psi \, dv = \\ &= \int \psi^* (H - E) \delta\psi \, dv + \int \delta\psi^* (H - E) \psi \, dv \end{aligned} \quad (2.112)$$

Deoarece diferența  $H - E$  reprezintă un operator hermitic, ultimii doi termeni din (2.112) sunt complex conjugați. De aceea, suma lor este dublul părții reale a unuia dintre ei :

$$\delta J = 2R \int \delta\psi^* (H - E) \psi \, dv \quad (2.113)$$

Dacă condiția  $(H - E)\psi = 0$  este îndeplinită pe întreg spațiul, ecuația (2.113) arată că  $\delta J$  este zero. Astfel este demonstrată implicația directă  $\Rightarrow$  a ecuației (2.110). Pentru a demonstra și implicația reciprocă  $\Leftarrow$  să presupunem că  $\delta J$  este zero, dar  $(H - E)\psi$  nu se anulează în punctul  $M$  și este, de exemplu, pozitivă. Din motive de continuitate există o mică regiune  $D$  în jurul lui  $M$  în care  $(H - E)\psi$  rămâne pozitivă. Vom putea scrie :

$$\delta J = 2R \int_D \delta\psi^* (H - E) \psi \, dr + 2R \int_{\mathbb{R}^3 \setminus D} \delta\psi^* (H - E) \psi \, dr \quad (2.114)$$

Deoarece  $\delta\psi^*$  reprezintă o variație arbitrară a lui  $\psi$ , se poate alege o variație astfel încît :

$$\forall M \in D, \quad \delta\psi^* > 0 \text{ și real}$$

$$\forall M \notin D, \quad \delta\psi^* = 0$$

De aceea primul termen al celui de-al doilea membru al ecuației (2.114) va fi pozitiv, iar cel de-al doilea termen va fi zero. Urmează că  $\delta J$  este pozitivă, ceea ce contrazice ipoteza făcută. De aceea, dacă  $\delta J = 0$ ,  $(H - E)\psi$  se anulează în tot spațiul. Expresia (2.110) este complet demonstrată.

De aceea, pentru o soluție riguroasă a ecuației Schrödinger :

$$\delta \int \Psi^*(H - E)\Psi d\tau = 0 \quad (2.115)$$

este tentantă alegerea funcțiilor aproximative în așa fel încît să satisfacă și ecuația (2.112). Orbitalele  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$  din ecuația (2.109) vor trebui calculate ținînd seama și de această cerință. La prima vedere s-ar putea crede că se vor putea obține soluții exacte. Aceasta nu este adevărat, deoarece expresia (2.110) este valabilă numai cînd variația  $\delta\Psi$  este aleasă complet arbitrar. Aceasta nu se realizează în cazul de față, deoarece funcția trebuie să rămînă exprimată ca un produs de două orbitale.

Să vedem ce se întîmplă cînd condiția (2.115) este aplicată funcției (2.109). Pentru simplificarea discuției se va presupune că orbitalele sînt descrise de funcții reale. Ecuația (2.115) se poate scrie sub forma :

$$\int \delta\Psi(H - E)\Psi d\tau = 0 \quad (2.116)$$

Considerînd o variație  $\delta\varphi_2$  a funcției  $\varphi_2$ , variația corespunzătoare a funcției  $\Theta$  este :

$$\delta\Theta = \delta\varphi_2\varphi_1 \quad (2.117)$$

și ecuația (2.116) ne conduce la :

$$\int \delta\varphi_2\varphi_1(H - E)\varphi_1\varphi_2 d\tau = 0 \quad (2.118)$$

Dacă se notează cu  $h_i$  operatorul :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m}\Delta_i - \frac{2e^2}{r_i} \quad (2.119)$$

hamiltonianul atomului de heliu devine :

$$H = h_a + h_b + \frac{e^2}{r_{ab}} \quad (2.120)$$

și ecuația (2.119) se poate scrie sub forma :

$$\int \delta\varphi_2 \left[ \int \varphi_1 \left( h_a + h_b + \frac{e^2}{r_{ab}} - E \right) \varphi_1 \varphi_2 d\tau_a \right] d\tau_b = 0 \quad (2.121)$$

Întrucît  $\delta\varphi_2$  reprezintă o variație arbitrară, este ușor de observat că expresia dintre paranteze trebuie să se anuleze.

Notînd :

$$e_1 = \int \varphi_1(\mathbf{M}_a) h_a \varphi_1(\mathbf{M}_a) d\tau_a$$



ecuația (2.121) se reduce la :

$$\left[ h_b + \int \varphi_1^2(\mathbf{M}_a) \frac{e^2}{r_{ab}} dv_a \right] \cdot \varphi_2(\mathbf{M}_b) = (E - e_1) \varphi_2(\mathbf{M}_b) - \varepsilon_2 \varphi_2(\mathbf{M}_b) \quad (2.122)$$

dacă se introduce notația  $\varepsilon_2 = E - e_1$ .

Ecuația (2.122) este *ecuația Hartree* [15] și operatorul :

$$h_b^{\text{SCF}} = h_b + \int \varphi_1^2(\mathbf{M}_a) \frac{e^2}{r_{ab}} d\mathbf{r}_a \quad (2.123)$$

reprezintă *operatorul câmpului self consistent*.

Pornind de la o variație  $\delta\varphi_1$  se observă că :

$$h_a^{\text{SCF}} \varphi_1(\mathbf{M}_a) = \left[ h_a + \int \varphi_2^2(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\mathbf{r}_b \right] \varphi_1(\mathbf{M}_a) = \varepsilon_1 \varphi_1(\mathbf{M}_a) \quad (2.124)$$

Ecuațiile (2.122) și (2.124) trebuie rezolvate simultan folosind un procedeu iterativ. Funcțiile arbitrare  $\varphi_1^0$  și  $\varphi_2^0$  sint alese ca aproximație de ordinul zero : orbitalele atomice de tip hidrogenoid pot fi folosite ca astfel de funcții.

Folosind aceste funcții aproximative se pot construi operatorii self-consistenți aproximativi  $h_a^{0,\text{SCF}}$  și  $h_b^{0,\text{SCF}}$ . Rezolvind ecuațiile :

$$h_a^{0,\text{SCF}} \varphi_1^{(1)} = \varepsilon_1^{(1)} \varphi_1^{(1)} \quad \text{și} \quad h_b^{0,\text{SCF}} \varphi_2^{(1)} = \varepsilon_2^{(1)} \varphi_2^{(1)}$$

se obțin funcțiile aproximative de ordinul întâi cu ajutorul cărora se obțin noi operatori ai câmpului selfconsistent. Procedeu se continuă pînă cînd diferența între funcțiile  $\varphi^{(n)}$  și funcțiile  $\varphi^{(n+1)}$  devine suficient de mică.

Pentru reprezentarea atomului de heliu în starea fundamentală se folosește același orbital  $\varphi_1$  de două ori. Funcția  $G$  devine :

$$G = \varphi_1(\mathbf{M}_a) \varphi_1(\mathbf{M}_b) \quad (2.125)$$

Dacă se folosește procedeu iterativ descris anterior, valoarea finală obținută pentru integrala variațională :

$$I = \int G^* H G dv \quad (2.126)$$

este 77,6 eV. Diferența rămasă între această valoare și cea experimentală este de numai 1 eV. Se poate arăta ușor că aceasta este cea mai mică diferență posibilă, în cazul folosirii unei funcții de undă aproximative exprimată ca un produs de două orbitale. *Funcția de undă exactă nu este un astfel de produs. Diferența dintre energia Hartree și energia experimentală este numită deseori energie de corelație.*

Funcția  $G$  dată în ecuația (2.125) este simetrică în raport cu permutarea celor două puncte  $M_a$  și  $M_b$ . De aceea este adecvată pentru a reprezenta o stare fizică. Funcția Hartree este o funcție spațială adecvată, dacă același orbital este dublu folosit.

Dacă se folosesc două orbitale diferite  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$ , produsul lor nu este nici simetric, nici antisimetric. Produsul va trebui multiplicat cu o funcție de spin antisimetrică folosind operatorul de antisimetrizare (vezi paragraful 2.1.1).

Dacă, de exemplu, se alege funcția de spin  $\alpha(\omega_a)\alpha(\omega_b)$  se obține funcția :

$$G = \sum (-1)^P P \varphi_1(M_a) \varphi_2(M_b) \alpha(\omega_a) \alpha(\omega_b) \quad (2.127)$$

și procedeul variațional trebuie aplicat acestei funcții. Cînd procedeul selfconsistent se folosește cu astfel de determinanți Slater, *metoda* se numește *Hartree-Fock*.

Să considerăm starea unui atom cu un număr par de electroni și reprezentată de un determinant Slater în care fiecare orbital este dublu ocupat. (Funcția se numește funcția unui strat închis). Tehnica variațională permite obținerea determinantului Slater optim. Se arată ușor că cele mai bune orbitale reale sînt soluțiile ecuațiilor :

$$h^{\text{SCF}} \varphi_k = [h_L^* + 2 \sum_j (2J_j - K_j)] \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (2.128)$$

Acestea sînt *ecuațiile Hartree-Fock*; operatorii coulombieni și de schimb folosiți se definesc sub forma :

$$J_j \varphi_i(M_a) = \left[ \int \varphi_j^2(M_b) \frac{e^2}{r_{ab}} dv_b \right] \varphi_i(M_a) \quad (2.129)$$

$$K_j \varphi_i(M_a) = \left[ \int \varphi_i(M_b) \varphi_j(M_b) \frac{e^2}{r_{ab}} dv_b \right] \varphi_j(M_a) \quad (2.130)$$

Deoarece operatorul  $h^{\text{SCF}}$  conține răspunsul căutat, setul de ecuații, cîte una pentru fiecare  $\varphi_i$ , se va rezolva iterativ.

Energia aproximativă a stării este :

$$I = 2 \sum_k \varepsilon_k^N + \sum_{k < j} (2J_{kj} - K_{kj}) \quad (2.131)$$

dacă :

$$\varepsilon_k^N = \int \varphi_k(M_a) h_a \varphi_k(M_a) dv_a \quad (2.132)$$

$$J_{kj} = \int \varphi_k^2(M_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_j^2(M_a) dv_b dv_a \quad (2.133)$$

$$K_{kj} = \int \varphi_k(M_b) \varphi_j(M_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \varphi_k(M_a) \varphi_j(M_a) dv_b dv_a \quad (2.134)$$

Diferența dintre această energie și energia experimentală a fost numită *energie de corelație*. Trebuie însă arătat că folosirea unui astfel de limbaj este periculoasă, deoarece partea principală a corelației între pozițiile electronilor este introdusă în funcția Hartree-Fock de operatorul de antisimetrizare, fapt arătat anterior. De aceea energia de corelație definită mai sus reprezintă numai o parte redusă a energiei totale de corelație.

În încheierea acestui paragraf trebuia arătat că nu este absolut necesară folosirea fiecărui orbital de două ori, în funcția de undă aproximativă a atomului de heliu în stare fundamentală. Se poate considera și un determinant Slater construit pe două orbitale diferite  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$ . Acest procedeu se numește *procedeu Hartree-Fock nerestricțit*. De fapt, această metodă nu este convenabilă din punctul de vedere al spinului, deoarece funcția de undă obținută nu este în mod necesar o funcție proprie a operatorului  $\mathcal{S}^2$ . De aceea este mai convenabilă proiecția funcției determinant pe subspațiul de simetrie corespunzător stării de interes. Dacă proiecția se face după încheierea procesului iterativ, tehnica este cunoscută sub numele de *metoda Hartree-Fock nerestricțivă proiectată*. Metoda se numește *metoda Hartree-Fock generalizată* [16] cînd proiecția se face înaintea aplicării tehnicii variaționale. Aplicarea metodei Hartree-Fock generalizate pentru starea fundamentală a atomului de heliu a condus la obținerea a 90% din „energia de corelație” [17]. Recent, s-a propus o simplificare a metodei în așa fel încît să se obțină o funcție aproximativă de tip Hartree-Fock nerestricțivă proiectată [18].

#### 2.1.4. Aproximația LCAO, îmbunătățirea orbitalelor moleculare, metoda cîmpului selfconsistent pentru molecule

În paragraful 2.1.2 s-a arătat că este ușor de a extinde modelul electronului independent la molecule. De aceea, s-ar putea anticipa că procedeu de îmbunătățire a orbitalelor atomice poate fi folosit și pentru îmbunătățirea orbitalelor moleculare. În principiu acest lucru este adevărat, deși în practică nu este posibil. Înainte de a îmbunătăți orbitalele moleculare este necesară introducerea unei aproximații: aproximația LCAO (combinație lineară de orbitale atomice).

Să considerăm ecuația electronică pentru molecula ionică de hidrogen (ecuația (2.65)) :

$$\left( -\frac{\hbar^2 \Delta}{8\pi^2 m} + \frac{e^2}{r_{AB}} - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} \right) \varphi_j = U_j \varphi_j \quad (2.135)$$

Am văzut (paragraful 1.22) că ecuația (2.135) a fost rezolvată riguros. Totuși, rezolvarea unei astfel de ecuații este dificilă și pentru molecule mai mari devine practic imposibilă, fiind necesară introducerea unei noi aproximații.

Să considerăm un punct M în vecinătatea nucleului A. În acest punct, potențialul  $-e^2/r_A$  este mult mai important decît potențialul  $-e^2/r_B$ . Dacă acesta din urmă este neglijat, soluțiile ecuației (2.135) sînt funcțiile de undă  $\Psi_A$  ale atomului de hidrogen centrat în punctul A. În

mod similar, lângă B, funcțiile  $\Phi_j$  vor fi analoge funcțiilor de undă  $\Psi_B$  ale atomului de hidrogen situat în punctul B. De aceea este de încercat o funcție aproximativă de tipul:

$$\varphi = a\Psi_A + b\Psi_B \quad (2.136)$$

în care  $a$  și  $b$  sînt simpli coeficienți.

Aceasta este aproximația LCAO. În cazul stării fundamentale se vor introduce funcțiile  $Ks$ :

$$\varphi = aKs_A + bKs_B = a'e^{-r_{A'}/a_0} + b'e^{-r_{B'}/a_0} \quad (2.137)$$

Această funcție conduce la o distanță de echilibru  $r_e = 1,32 \text{ \AA}$  (în loc de  $1,06 \text{ \AA}$ ) și la o energie electronică de disociere de  $1,77 \text{ eV}$ , mai mică cu aproximativ  $1 \text{ eV}$  decît cea experimentală, ceea ce arată că legătura chimică nu este reprezentată în mod adecvat [19].

Ca și în cazul atomilor, trebuie introduși în orbitalele atomice exponenți variaționali. Funcția de undă  $\varphi$  a stării fundamentale devine:

$$\varphi = a''e^{-\zeta r_A} + b''e^{-\zeta r_B} \quad (2.138)$$

și exponentul  $\zeta$  se calculează prin minimizarea integralei variaționale:

$$I = \int \varphi^* H \varphi \, d\tau$$

Valoarea obținută în acest caz pentru  $r_e$  este  $1,06 \text{ \AA}$  (chiar valoarea experimentală) iar energia de disociere atinge valoarea de  $2,25 \text{ eV}$  [20].

În continuare, o altă îmbunătățire se obține prin extinderea bazei de orbitale atomice, de exemplu prin introducerea orbitalelor  $L$ :

$$\varphi = a'''Ks_A + b'''Lp_{z_A} + c'''Ks_B + d'''Lp_{z_B} \quad (2.139)$$

Energia de disociere corespunzătoare celei mai bune funcții de acest tip este  $2,73 \text{ eV}$  [21], valoare foarte apropiată de rezultatul experimental.

În cazul unei molecule poliatomice trebuie combinat modelul electronului independent cu aproximația LCAO. Funcția de undă moleculară  $\Phi$  va fi aproximată printr-o combinație lineară de determinanți Slater construiți din spin-orbitale moleculare  $\varphi$ , iar orbitalele moleculare vor fi dezvoltate în raport cu orbitalele atomice  $\chi$ .

Dacă, în cadrul acestui formalism, se consideră o stare de strat închis și se folosește metoda cîmpului selfconsistent, se obțin *ecuațiile lui Roothaan* [22], pentru care s-au dat diferite demonstrații riguroase [23]. O deducție neriguroasă, dar ușor de înțeles, constă în următoarele: pentru simplificarea calculelor se consideră orbitale *reale*. Demonstrația presupune valabilitatea ecuațiilor Hartree-Fock (2.128):

$$h^{SCF} \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k \quad (2.140)$$

Dacă se ține seama de dezvoltarea orbitalelor moleculare în raport cu orbitalele atomice :

$$\varphi_k = \sum_l C_{kl} \chi_l \quad (2.141)$$

se obține ușor următoarea ecuație :

$$h^{\text{SCF}} \sum_l C_{kl} \chi_l = \varepsilon_k \sum_l C_{kl} \chi_l \quad (2.142)$$

Dacă ambele părți ale acestei ecuații sînt multiplicare, de exemplu cu  $\chi_m$  și se integrează peste tot domeniul spațial :

$$\sum_l C_{kl} \int \chi_m h^{\text{SCF}} \chi_l dv = \varepsilon_k \sum_l C_{kl} \int \chi_m \chi_l dv \quad (2.143)$$

Notînd :

$$h_{ml}^{\text{SCF}} = \int \chi_m h^{\text{SCF}} \chi_l dv \text{ și } S_{ml} = \int \chi_m \chi_l dv \quad (2.144)$$

ecuația (2.143) devine :

$$\sum_l C_{kl} (h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}) = 0 \quad \text{pentru } m = 1, 2, \dots, n \quad (2.145)$$

dacă baza conține  $n$  orbitale atomice diferite.

Sistemul de ecuații (2.145) se numește *sistem secular*. Deoarece el este un sistem de ecuații lineare și omogene în raport cu coeficienții  $C_{kl}$ , va avea soluții netriviabile numai dacă determinantul cu termenii  $|h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}|$  se anulează.

Astfel :

$$\det |h_{ml}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{ml}| = 0 \quad (2.146)$$

ceea ce reprezintă *ecuația seculară*. Determinantul considerat conține  $n$  linii și  $n$  coloane. În consecință ecuația (2.146) este o ecuație algebrică de gradul  $n$  în  $\varepsilon_k$ . Rezolvarea ecuației (2.146) va conduce la  $n$  rădăcini care sînt valorile posibile pentru  $\varepsilon_k$ .

Dacă o valoare  $\varepsilon_k$  obținută prin rezolvarea ecuației seculare se introduce în sistemul secular, rezultă, prin rezolvarea acestuia, setul de coeficienți  $C_{kl}$  care conduce la o formă explicită a orbitalului molecular corespunzător.

$$\varphi_k = \sum_l C_{kl} \chi_l$$

Considerînd expresia explicită a operatorului  $h^{\text{SCF}}$  (ecuația (2.128)) se vede că pentru rezolvarea ecuației seculare sînt necesare expresiile explicite pentru orbitalele moleculare, respectiv coeficienții  $C_{kl}$ .

Totul pare un cerc vicios! Pentru a ieși din el trebuie folosit, ca și în cazul atomilor, un procedeu iterativ. Să considerăm exemplul simplu al moleculei LiH. Această moleculă conține 4 electroni și de aceea pentru descrierea stării fundamentale se vor folosi numai două orbitale moleculare, care vor conduce la patru spin-orbitale moleculare. Funcția de undă aproximativă se poate scrie sub forma:

$$\Phi = \det \varphi_1(M_a) \overline{\varphi_1(M_b)} \varphi_2(M_c) \overline{\varphi_2(M_d)} \quad (2.147)$$

Calculul Hartree-Fock complet necesită rezolvarea ecuației variaționale:

$$\delta \int \Phi^* |H - U| \Phi dv = 0 \quad (2.148)$$

Soluția acestei ecuații va da *orbitalele moleculare optime*.

Deoarece rezolvarea ecuației (2.148) este dificilă, trebuie introdusă aproximația LCAO. Folosind un set minim de bază, orbitalul molecular poate fi dezvoltat în modul următor:

$$\varphi_k = C_{k1}Ks_H + C_{k2}Ks_{Li} + C_{k3}Ls_{Li} \quad (2.149)$$

unde  $Ks_H$  reprezintă un orbital atomic îmbunătățit asociat cu nivelul  $K$  al atomului de hidrogen și  $Ks_{Li}$  și  $Ls_{Li}$  reprezintă orbitalele atomice îmbunătățite asociate cu straturile  $K$ , respectiv  $L$ , ale atomului de litiu. Toate orbitalele atomice sînt, în acest caz, funcții simple:

$$\chi_i = N_i e^{-\zeta_i r} \quad (2.150)$$

$N_i$  fiind constantele de normare iar  $\zeta_i$  exponenții convenabili (vezi tabelul 2.1).

În linii mari procedeu ar putea consta din următoarele:

1) Alegerea unor anumite valori pentru coeficienții  $C_{ki}$ . Pentru aceasta trebuie ținut seamă de condiția de ortonormalizare:

$$\int \varphi_k \varphi_{k'} dv = \delta_{kk'}. \quad (2.151)$$

Coeficienții  $C$  trebuie să satisfacă cerințele:

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_{i'} C_{ki} C_{ki'} S_{ii'} &= 1 \\ \sum_i \sum_{i'} C_{ki} C_{2i} S_{ii'} &= 0 \end{aligned} \quad (2.152)$$

2) Calculul tuturor integralelor atomice și construirea elementelor matriceale

$$h_{ml}^{SCF} \text{ și } S_{ml}$$

3) Rezolvarea *ecuației* seculare corespunzătoare și obținerea celor trei valori posibile  $\varepsilon_k$ .

4) Substituirea primelor două valori mai mici în *sistemul* secular și obținerea noilor coeficienți  $C$ .

5) Revenirea la punctul 1 și repetarea procedurii *până cînd* valorile  $\varepsilon_k$  converg pînă la un anumit prag către o valoare staționară și considerarea în calcul a valorilor coeficienților  $C$  corespunzători.

6) Calculul integralei variaționale :

$$U_1 = \int \Phi H \Phi d\tau \quad (2.133)$$

care reprezintă valoarea aproximativă a energiei electronice totale a moleculei.

Trebuie arătat că, folosind procedeul cimpului selfconsistent, energia totală  $U$  nu mai este dată de suma energiilor orbitalelor  $\varepsilon_i$  :

$$U_1 \neq 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 \quad (2.154)$$

Relația de mai sus este valabilă numai în cadrul modelului electronului independent.

În mod evident, valorile  $U_i$  obținute depind de pozițiile sarcinilor fixe ce înlocuiesc nucleele. Repetînd întregul proces pentru orice poziție a acestora, se obține o curbă ce arată valoarea distanței internucleare de echilibru  $r_e$  și deci conformația nucleară a moleculei în stare fundamentală.

Procedeul poate fi extins și pentru stările cu strat deschis, și o serie de molecule de la  $H_2$ , la piridină, naftalină, adenină, guanină, timină și a. m. d., au fost tratate prin metoda cimpului selfconsistent. În cazul de față nu se vor descrie toate rezultatele, deoarece au fost publicate în acest domeniu o serie de cărți excelente [24].

La cele prezentate trebuie adăugate anumite comentarii. În primul rînd, este evident că procedeul iterativ descris este greoi și durează mult — reprezintă tipul de problemă pentru care calculatoarele sînt bine adaptate. Biblioteca de programe Quantum Chemistry Program Exchange (Universitatea Indiana, Bloomington, Indiana, Statele Unite ale Americii) furnizează chimiștilor teoreticieni diferite programe de calcul prin metode selfconsistente.

În principiu nu sîntem obligați să folosim un set de bază minimal de orbitale atomice, deoarece cu cît baza este mai largă, cu atît rezultatele sînt mai bune. De exemplu, pentru descrierea stării fundamentale a moleculei de LiH se pot introduce orbitalele  $L_H$  și  $M_{Li}$ , obținîndu-se un set de bază extins. În practică, mărimea setului de orbitale atomice este limitată de costul calculului.

În plus, nu este obligatorie folosirea orbitalilor Slater, fiind propuse și alte tipuri de orbitale. De exemplu, funcțiile Gauss de forma  $x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}$  (în care  $l$ ,  $m$  și  $n$  sînt numere întregi) introduse de Boys [25] s-au dovedit foarte folositoare. S-au scris o serie de programe pentru calcule self-consistente care calculează toate integralele între orbitale de tip Gauss și rezolvă ecuațiile Roothaan corespunzătoare. Principalul dezavantaj al funcțiilor Gauss constă în aceea că nu urmăresc îndeaproape forma orbitalului atomic. De aceea, pentru a înlocui un orbital Slater sînt necesare cîteva funcții Gauss. Totuși, deoarece calculul integralelor între funcții Gauss este foarte simplu, este deseori convenabilă folosirea unor astfel de funcții.

Principală problemă rămîne alegerea exponenților  $\alpha$ , fapt discutat de Huzinaga [26]. Să considerăm, de exemplu, atomul de carbon. Minimînd energia atomului de carbon în stare fundamentală  $^3P$ , Huzinaga a găsit că orbitalul  $2s$  poate fi reprezentat de combinația lineară de funcții Gauss din tabelul 2.2. Totuși, orbitalele atomice cele mai bune

Tabelul 2.2

Exponenții Huzinaga și coeficienții orbitalului $2s$		
Funcție	Exponent	Coeficienți
1	9470	-0,0001
2	1397	-0,00076
3	307,5	-0,00418
4	85,54	-0,01701
5	26,91	-0,05399
6	9,41	-0,12134
7	3,50	-0,17554
8	1,068	0,08502
9	0,400	0,60689
10	0,135	0,43809

pentru calculul unei funcții moleculare nu sînt aceleași cu cele mai bune orbitale pentru descrierea atomilor. De aceea, ar fi riguros necesar să se optimizeze exponenții și coeficienții pentru molecule și pentru orice distanță internucleară, ceea ce însă este prea costisitor. Clementi și Davis au sugerat un compromis [27]. Ei consideră că, exceptînd o regiune mică lîngă nucleu, funcția  $2s$  este bine reprezentată de funcțiile  $\beta_8$ ,  $\beta_9$  și  $\beta_{10}$  și folosea în locul celor 10 funcții  $\beta$ , două :

$$\gamma = 0,08502\beta_8 + 0,60689\beta_9$$

și

$$\delta = \beta_{10}$$

Un procedeu analog a fost folosit pentru descrierea altor orbitale atomice. Cînd funcțiile Gauss sînt înlocuite prin combinații liniare fixe ale lor (de exemplu,  $\gamma$ ) setul de bază obținut se numește *set de bază contractat*.



Un alt procedeu, puțin diferit, de folosire a orbitalelor Gauss constă în înlocuirea orbitalelor Slater prin combinații de funcții Gauss fitate prin metoda celor mai mici pătrate [28]. Dacă se folosește o bază de funcții Gauss extinsă, conformația nucleară calculată pentru molecule mici concordă cu rezultatele experimentale.

Pentru molecula de apă, Neumann și Moskowitz [29] au găsit un unghi HOH de  $105^\circ$  (valoarea experimentală fiind  $104.30'$ ), o distanță interatomică OH de 1,8 u.a. (valoarea experimentală 1,81) și o energie electronică de  $-76,0596$  u.a. (valoarea experimentală  $-76,481$ ). Aceste rezultate sînt tipice. Diferența între energia teoretică și cea experimentală este în general mai mică de 1%, chiar dacă se folosește un set de bază minimal.

Pentru molecule mai mari, calculul conformației nucleare devine greoi; de aceea, în aceste cazuri trebuie folosită geometria experimentală, dacă se cunoaște, sau, dacă aceasta nu se cunoaște, trebuie făcute anumite presupuneri asupra ei.

Odată obținută funcția de undă, poate fi calculată orice proprietate observabilă prin evaluarea integralei:

$$\int \Psi^* A_{op} \Psi d\tau$$

în care  $\Psi$  reprezintă funcția de undă iar  $A_{op}$  operatorul asociat cu proprietatea considerată.

Pentru molecula de apă s-au calculat densitatea de sarcină [30], proprietățile magnetice [31], polarizabilitățile [32], constanta de cuplaj de cuadripol [31], constantele de forță [31], afinitățile pentru proton [33], energiile tranzițiilor electronice [34], tăriile oscilatorilor [34] și potențialul de ionizare [35]. Concordanța între valorile teoretice și datele experimentale este satisfăcătoare, dar precizia calculelor depinde foarte mult de natura proprietății calculate.

Să considerăm, de exemplu, momentul de dipol care reprezintă un test sensibil al funcției de undă. Tabelul 2.3 permite compararea valorilor calculate cu rezultatele experimentale.

Tabelul 2.3

Valori teoretice și experimentale pentru  
momente de dipol (D)

Molecula	calculat	experimental
NH <sub>3</sub>	1,81 <sup>36</sup>	1,47 <sup>37</sup>
BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	5,79 <sup>36</sup>	4,9
CNH	2,11 <sup>36</sup>	2,95 <sup>37</sup>

Pentru a permite calculul anumitor proprietăți particulare s-au propus procedee simplificatoare. Astfel, metoda uzuală de calcul al energiei de ionizare constă în calculul energiei moleculei, energiei ionului cores-

punzător și a diferenței dintre aceste energii. S-a arătat, însă (teorema lui Koopman [39]), că energiile  $\varepsilon_k$  asociate cu orbitalele SCF pentru o stare dată a moleculei reprezintă aproximații ale energiilor de ionizare pentru această stare. În tabelul 2.4 se compară energiile orbitalelor și potențialele de ionizare determinate prin spectroscopie fotoelectronică.

Tabelul 2.4

Potențialele fotoelectronice de ionizare și energiile orbitalelor moleculare

Molecula	Orbitalul	Energia (eV)	Potențialul de ionizare (eV)
H <sub>2</sub>	1 $\sigma_g$	16,18	15,88
HF	1 $\pi$	17,69	16,06
CO	4 $\sigma$	21,87	19,72
	5 $\sigma$	15,09	14,01
N <sub>2</sub>	3 $\sigma_g$	17,28	16,96
O <sub>2</sub>	3 $\sigma_g$	20,62	20,12

Se observă o concordanță satisfăcătoare. Diferențele între rezultatele experimentale și cele teoretice au cel puțin două origini. În primul rând, orbitalele cele mai bune asociate cu ionul nu sînt aceleași cu cele din moleculă. În al doilea rând, energia de corelație a ionului nu este aceeași cu cea a moleculei. Pericolele generate de aplicarea fără discriminare a teoremei lui Koopman sînt discutate de Richards și Horsley [40]. Un procedeu analog, bazat pe noțiunea de orbitale virtuale, a fost propus pentru calculul energiilor de excitare.

### 2.1.5. Interacția configurațională

Să considerăm un sistem (atom sau moleculă) reprezentat printr-un model în care nucleele au fost înlocuite prin sarcini electrice fixe. Considerînd ecuația Schrödinger corespunzătoare acestui sistem :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.155)$$

modelul electronului independent asociază ecuația :

$$H^0\Phi = E\Phi \quad (2.156)$$

Soluțiile ecuației (2.156) sînt produse de orbitale atomice sau moleculare ; dar, pentru a ține seama de spinul electronic și de principiul Pauli trebuie introduși determinanți Slater sau combinații liniare de astfel de determinanți. O anumită alegere de orbitale se numește configurație și diferitele combinații liniare de determinanți Slater generate de această alegere conduc la funcții de undă aproximative asociate cu stările atomice sau moleculare „ce aparțin configurației considerate”.

Orbitalele pot fi îmbunătățite și am învățat cum se realizează aceasta. Totuși, chiar la folosirea celor mai bune orbitale, rămâne o mică diferență între energia calculată și cea experimentală, așa-numita energie de corelație (practic de ordinul 1 %). Deși această diferență este mică, dacă ne interesează energia electronică totală, ea are totuși un efect important în calculul unor proprietăți ca energiile de atomizare și izomerizare. În anumite cazuri, aproximația cimpului selfconsistent conduce la rezultate slabe, chiar și pentru predicții calitative. Astfel, unul din primele calcule efectuate folosind o bază extinsă [41] pentru molecula  $F_2$  arată că energia Hartree-Fock a moleculei se găsește cu mai mult de 1 eV deasupra energiei celor doi atomi de fluor, conducând la concluzia greșită că molecula de  $F_2$  este instabilă.

În general, o astfel de diferență introduce o eroare semnificativă în calculul tuturor proprietăților nestaționare, deoarece, deși funcția aproximativă poate fi satisfăcătoare din punct de vedere energetic, ea este însă departe de funcția de undă exactă din spațiul Hilbert.

De aceea, este necesară o nouă îmbunătățire. Dintre diferitele căi încercate în acest scop, una constă în presupunerea că setul infinit de produse de orbitale care satisfac ecuația (2.156) formează o bază în spațiul Hilbert. În acest fel, o soluție  $\Psi$  exactă poate fi dezvoltată în raport cu astfel de produse :

$$\Psi = \sum_{j=1}^{j=\infty} C_j \Phi_j \quad (2.157)$$

Dacă se ține seama și de spin, funcția de undă exactă ce include și spinul va fi dezvoltată în raport cu combinațiile liniare de determinanți Slater.

În practică, nu este posibilă introducerea unui set infinit de configurații. Baza folosită se trunchiază și de aceea nu se pot obține decât funcții de undă aproximative. Aceasta este metoda interacției configuraționale (CI).

Să considerăm, ca exemplu, atomul de heliu și să presupunem că se introduc în calcul primele două configurații  $(1s)^2$  și  $(1s)(2s)$ . Dacă se urmăresc stările de singlet, funcțiile de undă aproximative se scriu sub forma :

$$G_1 = C_{11} \sum_P (-1)^P P 1s1s [\alpha(\omega_a) \beta(\omega_b) - \beta(\omega_a) \alpha(\omega_b)] + \\ + C_{12} \sum_P (-1)^P P 1s2s [\alpha(\omega_a) \beta(\omega_b) - \beta(\omega_a) \alpha(\omega_b)] \quad (2.158)$$

Din această ecuație se pot calcula „cele mai bune valori” pentru  $C_{11}$  și  $C_{12}$ , aceasta fiind o problemă variațională.

Este utilă rezolvarea acestei probleme într-un cadru mai larg. Să considerăm o funcție de variație  $G_1$ , care reprezintă suma a  $n$  funcții liniare independente  $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n$  cu coeficienți nedeterminați  $C_1, \dots, C_n$  :

$$G = \sum_{j=1}^{j=n} C_j \chi_j \quad (2.159)$$

Integrala variațională  $I$  devine :

$$I = \frac{\int G^* H G dv}{\int G^* G dv} = \frac{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \int \chi_j^* H \chi_{j'} dv}{\sum_{j,j'} C_j^* C_{j'} \int \chi_j^* \chi_{j'} dv} \quad (2.160)$$

Notind :

$$H_{jj'} = \int \chi_j^* H \chi_{j'} dv$$

$$S_{jj'} = \int \chi_j^* \chi_{j'} dv \quad (2.161)$$

este ușor de observat că :

$$I \sum_{j,j'} C_j C_{j'} S_{jj'} = \sum_{j,j'} C_j C_{j'} H_{jj'} \quad (2.162)$$

în care, pentru simplificarea formalismului, se consideră coeficienții  $C_j$  reali. Pentru a determina valorile  $C_j$  care minimizează pe  $I$ , se diferențiază în raport cu fiecare  $C_j$ ;

$$\frac{\partial I}{\partial C_{j'}} + 2I \sum_j C_j S_{jj'} = 2 \sum_j C_j H_{jj'}, \quad j' = 1, \dots, n \quad (2.163)$$

Condiția de minim este :

$$\frac{\partial I}{\partial C_{j'}} = 0 \text{ pentru } j' = 1, 2, \dots, n, \dots \quad (2.164)$$

De aceea ecuația (2.163) se reduce la :

$$\sum_j C_j (IS_{jj'} - H_{jj'}) = 0, \quad j' = 1, \dots, n \quad (2.165)$$

Acesta formează un set de  $n$  ecuații lineare, omogene și simultane, de  $n$  variabile independente  $C_j$ . Acest set de ecuații se numește *sistem secular*. Un astfel de sistem prezintă soluții diferite de cele triviale numai dacă determinantul coeficienților se anulează :

$$\det (IS_{jj'} - H_{jj'}) = \begin{vmatrix} IS_{11} - H_{11} & IS_{12} - H_{12} & \dots & IS_{1n} - H_{1n} \\ IS_{21} - H_{21} & IS_{22} - H_{22} & \dots & IS_{2n} - H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ IS_{n1} - H_{n1} & IS_{n2} - H_{n2} & \dots & IS_{nn} - H_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.166)$$

Aceasta este ecuația seculară și reprezintă o ecuație algebrică cu  $n$  rădăcini :

$$I_1, I_2, \dots, I_n$$

Substituind cea mai mică rădăcină  $I_1$  în sistemul secular, se obține, prin rezolvarea acestuia, setul de coeficienți :

$$C_{11}, C_{12}, \dots, C_{1n}$$

care corespund valorii celei mai mici posibile pentru  $I$ , și deci (conform teoremei lui Eckart) valorii lui  $I$  care conduce la cea mai bună aproximație a energiei stării fundamentale  $E_1$ .

Funcția :

$$G_1 = \sum_j C_{1j} \chi_j$$

poate fi considerată ca o aproximație a funcției  $\Psi_1$ . Mai mult, McDonald [42] a demonstrat că celelalte rădăcini,  $I_2, I_3, \dots, I_n$ , reprezintă limitele superioare pentru  $E_2, E_3, \dots$ , respectiv  $E_n$ . Astfel, fiecare valoare  $I_j$  reprezintă aproximația unui anumit nivel energetic al moleculei sau atomului considerat, în timp ce funcția  $G_i$ , obținută folosind coeficienții  $C_{ij}$  corespunzători este o aproximație a funcției de undă  $\Psi_i$ .

În mod evident, calitatea aproximației obținute depinde de numărul configurațiilor introduse, și anume cu cât numărul acestora este mai mare cu atât rezultatele sînt mai bune. Gradul de precizie al calculului este mai mult legat de prețul calculului, deoarece calculatoarele electronice sînt absolut necesare pentru astfel de calcule greoaie.

Se poate reduce numărul de configurații necesar pentru a obține o anumită precizie, îmbunătățind configurațiile (respectiv orbitalele) înainte de a aplica tehnica variațională. O altă posibilitate constă în a determina simultan atât cele mai bune orbitale, cît și cei mai buni coeficienți ai configurațiilor. Aceasta reprezintă *metoda Hartree-Fock multiconfigurațională* [43] dar deoarece formalismul metodei este destul de complicat el nu va fi analizat aici.

Au fost propuse de asemenea multe procedee tehnice pentru micșorarea timpului de calcul. Detalii interesante în această privință sînt conținute în cartea lui Schaeffer [44]. Conceptul de orbitale naturale [45] oferă o abordare practică pentru calculul funcției CI.

Funcția mono-electronică de densitate :

$$\rho = n \int \Psi^*(M_a, M_b, \dots, M_n) \Psi(M_a, M_b, \dots, M_n) dv_b \dots dv_n \quad (2.164)$$

poate fi scrisă sub forma :

$$\rho = \sum_k \sum_{k'} a_{kk'} \varphi_k^* \varphi_{k'} \quad (2.168)$$

dacă diferitele funcții  $\Phi_j$  sînt construite pe un set de orbitale  $\varphi_k$ . Coeficienții  $a_{kk'}$ , reprezintă elementele *matricei de densitate* de ordinul întâi. *Orbitalele naturale* sînt orbitalele care reduc această matrice la forma ei diagonală.

Hagstrom și Shull [46] au arătat că numărul configurațiilor importante este semnificativ redus dacă se folosesc orbitale naturale. Pornind de la acest punct de vedere, Bender și Davidson [47] au propus o metodă

*iterativă de orbitale naturale*. Se alege un set de configurații, se execută un calcul  $CI$  și se diagonalizează matricea densității pentru a se obține orbitalele naturale. Folosind baza alcătuită de aceste orbitale naturale se execută un nou calcul  $CI$  obținându-se în general o valoare mai joasă a energiei. Procesul iterativ se repetă până când energia atinge un minim.

A mai fost sugerat și un alt procedeu iterativ interesant. Acesta se numește CIPSI [48] și evită calculul orbitalelor naturale. Se diagonalizează o matrice  $CI$  redusă la un subspațiu  $S$  de determinanți ce interacționează puternic. Vectorul propriu al acestei matrice ce corespunde la funcția de undă dorită este perturbat de determinanți care nu aparțin subspațiului  $S$ . Cel mai important dintre acești determinanți se adaugă lui  $S$  și procedeul complet se repetă.

## 2.2. Metode ce presupun localizarea electronilor, funcții eveniment, matematizarea conceptului de legătură chimică

### 2.2.1. Analiza unei funcții de undă exacte în raport cu noțiunea de loje; eveniment determinant; matematizarea conceptului de legătură și proprietățile aditive ale moleculelor

Fiind acum familiarizați cu diferitele procedee de calcul al unor funcții de undă precise, este posibil a da un sens exact *conceptului de legătură*.

Să considerăm o funcție moleculară *exactă* :

$$\Psi(M_1, \omega_1, M_2, \omega_2, \dots, M_n, \omega_n, t)$$

asociată cu o moleculă dată sau cu un atom cu  $n$  electroni. Să considerăm de asemenea, o împărțire *arbitrară* a spațiului tridimensional  $\mathbb{R}^3$  în  $p$  volume  $v_i$  care nu se suprapun. Dacă se notează cu  $L$  ansamblul volumelor  $v_i$  se poate scrie :

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \{v_i\} \text{ și } \mathbb{R}^3 = \cup v_i \\ v_i \cap v_j &= \frac{1}{2} \delta_{ij} (\text{măs } v_i + \text{măs } v_j) \end{aligned} \quad (2.169)$$

Să considerăm și o partiție arbitrară  $\pi$  a întregului  $n$  în  $p$  întregi :

$$\alpha + \beta + \dots + \eta + \dots + \eta' + \dots + \nu = n \quad (2.170)$$

Un eveniment fizic  $\lambda$  caracterizat de o anumită aplicare a ansamblului  $L$  pe ansamblul  $\pi$ , constă în găsirea a  $\alpha$  electroni în  $v_A$ ,  $\beta$  electroni în  $v_B$  și  $\nu$  electroni în  $v_P$ . Această aplicație se poate simboliza în felul următor :

$$\varepsilon_\lambda = \left\{ \begin{array}{l} v_A, v_B, \dots, v_H, \dots, v_K, \dots, v_P \\ \alpha, \beta, \dots, \eta, \dots, \eta', \dots, \nu \end{array} \right\} \quad (2.171)$$

**Că** un caz foarte simplu să considerăm atomul de heliu :

$$n = 2$$

Să considerăm partiția spațiului în două volume  $v_A$  și  $v_B$ . Există trei evenimente posibile :

a) Cei doi electroni se găsesc în  $v_A$ . Aplicația  $\varepsilon_1$  este :

$$\varepsilon_1 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 2, & 0 \end{Bmatrix}$$

b) Cei doi electroni se găsesc în  $v_B$  :

$$\varepsilon_2 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 0, & 2 \end{Bmatrix}$$

c) Un electron se găsește în  $v_A$  iar celălalt în  $v_B$  :

$$\varepsilon_3 = \begin{Bmatrix} v_A, & v_B \\ 1, & 1 \end{Bmatrix}$$

Valoarea medie a oricărei proprietăți reprezentate de operatorul  $\Omega$  se poate scrie sub forma :

$$\bar{\Omega} = \int_{v_A+v_B+\dots+v_P} dv_1 \dots \int_{v_A+v_B+\dots+v_P} dv_2 \dots \int_{v_A+v_B+\dots+v_P} dv_n \Psi^* \Omega \Psi \quad (2.172)$$

Mărimea  $\Omega_\lambda$  se poate defini ca :

$$\bar{\Omega}_\lambda = N_\lambda \int_{v_A} dr_1 \dots dr_x \dots \int_{v_B} dr_z \dots dr_{z+\eta-1} \dots \int dv_{n-\nu} \dots dr_n \Psi^* \Omega \Psi \quad (2.173)$$

în care  $N_\lambda$  este numărul integralelor echivalente care rezultă din permutarea variabilelor și care se consideră drept contribuția evenimentului  $\lambda$  la valoarea medie  $\bar{\Omega}$ . Se poate ușor observa că :

$$\bar{\Omega} = \sum_{\lambda} \bar{\Omega}_\lambda \quad (2.174)$$

În cazul particular în care  $\Omega = 1$ , contribuția  $\Omega_\lambda$  reprezintă *probabilitatea de apariție*,  $p_\lambda$ , a evenimentului  $\lambda$ . În acest caz :

$$\bar{\Omega} = 1 = \sum_{\lambda} p_\lambda \quad (2.175)$$

Revenind la atomul de heliu :

$$\bar{\Omega} = \int_{v_A + v_B} dv_1 \int_{v_A + v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_A} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} =$$

$$\oplus \int_{v_B} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} + 2 \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} \quad (2.176)$$

$$\Omega_1 = \int_{v_A} dv_1 \int_{v_A} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} \quad (2.177)$$

$$\Omega_2 = \int_{v_B} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} \quad (2.178)$$

$$\Omega_3 = 2 \int_{v_A} dv_1 \int_{v_B} dv_2 \Psi^* \Omega \bar{\Psi} \quad (2.179)$$

Multe din formulele de mai sus devin evidente dacă se înțelege că diferitele evenimente reprezintă o împărțire a spațiului de configurație în volume care nu se suprapun.

În continuare, este utilă și partiția operatorului  $\Omega$ . Dacă acesta este un operator bielectronic :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i + \sum_{i < j} \Omega_{ij} \quad (2.180)$$

vom considera partiția :

$$\Omega = \sum_H \Omega^H + \sum_{H < H'} \Omega^{H, H'} \quad (2.181)$$

în care :

$$\Omega^H = \sum_{i \in \eta} \Omega_i \quad (2.182)$$

$$\Omega^{H, H'} = \sum_{i \in \eta < j \in \eta'} \Omega_{ij} \quad (2.183)$$

Trebuie înțeles că  $i \in \eta$  implică :

$$\xi \leq i \leq \xi + \eta - 1$$

(vezi ecuația (2.173)). Punînd :

$$\bar{\Omega}_\lambda^H = N' \int_{v_A} dv_1 \dots dv_\alpha \dots \int_{v_H} dv_\xi \dots dv_{\xi+\eta-1} \dots \times$$

$$\times \int dv_{n-\eta} \dots dv_n \Psi^* (\Omega^H + \Omega^{H, H'}) \bar{\Psi} \quad (2.184)$$



și :

$$\begin{aligned} \bar{\Omega}_{\lambda}^{H, H'} = N'' \int_{r_A} dv_1 \dots dv_{\alpha} \dots \int_{r_H} dv_{\xi} \dots dv_{\xi+\eta-1} \dots \times \\ \times \int dv_{n-\nu} \dots dv_n \Psi^* \bar{\Omega}^{H, H'} \Psi \end{aligned} \quad (2.185)$$

este ușor de observat că :

$$\bar{\Omega}_{\lambda} = \sum_H \bar{\Omega}_{\lambda}^H + \sum_{H < H'} \bar{\Omega}_{\lambda}^{H, H'} \quad (2.186)$$

De aceea,  $\bar{\Omega}_{\lambda}^H$  poate fi considerat drept contribuția volumului  $H$  și evenimentului  $\lambda$  la valoarea medie  $\bar{\Omega}_{\lambda}$  și  $\bar{\Omega}_{\lambda}^{H, H'}$  contribuția la valoarea medie  $\bar{\Omega}_{\lambda}$  a ambelor volume  $H$  și  $H'$  și a evenimentului  $\lambda$ .

Combinând ecuațiile (2.186) și (2.174) se observă că :

$$\bar{\Omega} = \sum_{\lambda} \left( \sum_H \bar{\Omega}_{\lambda}^H + \sum_{H < H'} \bar{\Omega}_{\lambda}^{H, H'} \right) = \sum_H \left( \sum_{\lambda} \bar{\Omega}_{\lambda}^H \right) + \sum_{H < H'} \left( \sum_{\lambda} \bar{\Omega}_{\lambda}^{H, H'} \right) \quad (2.187)$$

Această ecuație reprezintă o bază excelentă de analiză a originii propriătăților aditive ale moleculelor. Ecuația (2.187) se reduce la :

$$\bar{\Omega} = \sum_H \left( \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda}^H \right)$$

pentru operatorii monoelectronici.

Considerind din nou cazul heliului și alegind drept operator  $\Omega$  hamiltonianul :

$$H = T_1 - \frac{2e^2}{r_1} + T_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2.188)$$

observăm că, de exemplu, contribuția volumului  $v_A$  la energia totală asociată cu cel de-al treilea eveniment este :

$$H_3^A = \int_{r_A} dr_1 \int_{r_B} dr_2 \Psi^* \left( T_1 - \frac{2e^2}{r_1} \right) \Psi \quad (2.189)$$

Pentru același eveniment, contribuțiile simultane ale volumelor  $A$  și  $B$  sînt :

$$H_3^{A, B} = \int_{r_A} dr_1 \int_{r_B} dr_2 \Psi^* \frac{e^2}{r_{12}} \Psi \quad (2.190)$$

Deși formalismul prezentat este valabil pentru orice partiție arbitrară a spațiului, partițiile nu sînt echivalente din punct de vedere fizic. În paragraful 1.2 s-a stabilit că este interesant de ales, dacă se poate, partiția care aduce cantitatea maximă de informație asupra localizabilității electronilor. Funcția lipsă de informație  $I$ , asociată cu setul de probabilități  $p_\lambda$  este dată de ecuația :

$$I = - \sum_{\lambda} p_{\lambda} \log_2 p_{\lambda}^{-1} \quad (2.191)$$

Mai mult,

$$\sum_{\lambda} p_{\lambda} = 1 \quad (2.192)$$

Dacă toate evenimentele au probabilități identice, lipsa de informație are valoarea maximă :

$$I_{\text{max}} = \log_2 q$$

în care  $q$  este numărul de evenimente. Shannon [49] introduce *lipsa de informație relativă*,  $I_r$  :

$$I_r = \frac{I}{I_{\text{max}}} \quad (2.193)$$

Prin minimizarea funcției  $I_r$  se poate obține (dacă există) partiția spațiului care aduce cantitatea maximă de informație asupra localizabilității electronilor. *Partiția corespunzătoare reprezintă partiția cea mai bună în loje a spațiului asociat cu un atom sau o moleculă în starea considerată.* De aceea, se poate exprima caracterul de localizare  $L$  al oricărei partiții a spațiului prin relația :

$$L = 1 - I_r \quad (2.194)$$

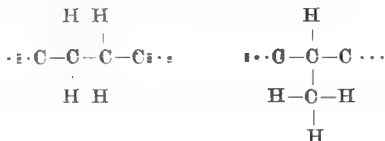
*Valoarea lui  $L$  asociată cu cea mai bună partiție în loje reprezintă gradul de localizare al stării considerate.*

În general, nu este ușor de a obține cea mai bună partiție în loje, după cum nu este posibil a demonstra existența ei. În practică, totuși, simetria sistemului electronic sugerează o partiție convenabilă, după cum s-a arătat în paragraful 1.23, prin rezolvarea problemei pentru atomul de heliu în stare fundamentală.

Proprietatea funcției  $I_r$  este aceea că, atunci cînd atinge un minim, există un eveniment care are o probabilitate mult mai mare ca a celorlalte evenimente. Acesta este evenimentul determinant.

*S-a arătat că diferitele volume  $v_A, v_B, \dots, v_H, \dots, v_P$  ce caracterizează partiția optimă în loje corespund corpurilor atomice, legăturilor localizate sau delocalizate, perechilor neparticipante etc. Partiția optimă în loje reprezintă o matematizare a intuiției chimice.* Ecuația (2.187) face posibilă separarea oricărei proprietăți moleculare în contribuții asociate cu corpuri atomice, legături, perechi neparticipante etc. și (dacă proprietatea este

bielectronică) în contribuții reprezentând termenii de interacție asociați cu diferite perechi din volumele menționate. Pentru a arăta eficiența acestei metode, o vom folosi în scopul obținerii unei relații generale pentru energiile de izomerizare ale hidrocarburilor saturate. Să considerăm o hidrocarbură normală și izoderivatul corespunzător :



Astfel de molecule conțin lojele corpurilor atomice ale atomilor de carbon și lojele legăturilor localizate C—C și C—H. În calculul energiei trebuie introduse contribuțiile corpurilor atomice :

$$\gamma_{\text{C}} = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^{\text{C}} \quad (2.195)$$

contribuțiile diferitelor legături :

$$\gamma_{\text{CC}} = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^{\text{CC}} \quad \text{și} \quad \gamma_{\text{CH}} = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^{\text{CH}} \quad (2.196)$$

și termenii de interacție de tipul :

$$\gamma_{\text{CC,CH}} = \sum_{\lambda} H_{\lambda}^{\text{CC,CH}} \quad (2.197)$$

Vom presupune că termenii analogi sint egali. De exemplu, toate valorile  $\gamma_{\text{C}}$  se vor considera egale. Mai mult, vom lua în considerație numai termenii de interacție între lojele de legătură ce pornesc de la același corp atomic, interacțiile scăzând cu distanța.

Cu aceste aproximații, energia fragmentului de hidrocarbură normală reprezentat mai sus devine :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{n}} = & 4\gamma_{\text{C}} + 3\gamma_{\text{CC}} + 4\gamma_{\text{CH}} + 4\gamma_{\text{C,CH}} + 4\gamma_{\text{C,CC}} + \\
 & + 8\gamma_{\text{CC,CH}} + 2\gamma_{\text{CH,CH}} + 2\gamma_{\text{CC,CC}}
 \end{aligned} \quad (2.198)$$

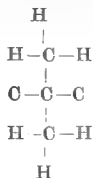
Pentru izoalcenul reprezentat, energia analoagă este :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{i}} = & 4\gamma_{\text{C}} + 3\gamma_{\text{CC}} + 4\gamma_{\text{CH}} + 4\gamma_{\text{C,CH}} + 4\gamma_{\text{C,CC}} + \\
 & + 6\gamma_{\text{CC,CH}} + 3\gamma_{\text{CH,CH}} + 3\gamma_{\text{CC,CC}}
 \end{aligned} \quad (2.199)$$

Energia de izomerizare este :

$$\Delta E = E_{\text{i}} - E_{\text{n}} = \gamma_{\text{CH,CH}} + \gamma_{\text{CC,CC}} - 2\gamma_{\text{CC,CH}}$$

Această energie nu trebuie să depindă de lungimea lanțului. Datele experimentale sînt în acord cu acest rezultat, energia de izomerizare (hid. normală  $\rightarrow$  forma izo) pentru toate parafinele fiind aproximativ de  $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . În același mod se poate arăta că energia de izomerizare  $\Delta E'$  a unei hidrocarburi normale în derivatul 2,2-dimetil :



$$\text{este :} \quad \Delta E' = 3(\gamma_{\text{CC,CC}} + \gamma_{\text{CH,CH}} - 2\gamma_{\text{CC,CH}}) \quad (2.200)$$

De aceea :

$$\Delta E'' = 3\Delta E \quad (2.201)$$

Încă odată, datele experimentale sprijină această concluzie, deoarece energia experimentală este de :

$$4,7 \text{ kcalmol}^{-1}$$

Aceleași rezultate au fost obținute anterior de Brown [50] dar în cadrul unei aproximații LCBO grosiere. Cele prezentate arată că rezultatele rămân valabile și în cadrul unei analize mai elaborate.

În încheierea acestui paragraf trebuie introdusă și noțiunea de *funcție eveniment*. Funcția  $\Psi_\lambda$ , care reprezintă funcția exactă  $\Psi$  a stării în care  $\alpha$  puncte sînt în  $v_A$ ,  $\beta$  în  $v_B$ , ...,  $v$  în  $v_P$  se numește funcție eveniment asociată cu evenimentul  $\lambda$ . Este evident că :

$$\Psi = \sum_{\lambda} \Psi_{\lambda} \quad (2.202)$$

*Funcția de undă exactă este suma tuturor funcțiilor eveniment posibile.*

Se poate folosi de asemenea și funcția eveniment normalizată, definită ca :

$$\varphi_{\lambda} = N_{\lambda} \Psi_{\lambda} \quad (2.203)$$

în care :

$$N_{\lambda} = \frac{\varepsilon_{\lambda}}{\sqrt{(P_{\lambda})}} \quad \text{și} \quad |\varepsilon_{\lambda}|^2 = 1$$

Ecuatia (2.202) devine :

$$\Psi = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} \sqrt{(P_{\lambda})} \varphi_{\lambda} \quad (2.204)$$

Funcțiile eveniment nu sînt continue la frontiera dintre loje. Este posibil să exprimăm diferitele contribuții introduse anterior în raport cu  $\Psi_{\lambda}$  sau cu  $\varphi_{\lambda}$  dar, pentru a evita problema discontinuității, integrarea trebuie efectuată pe volume *deschise*.

Trebuie remarcat că în definiția unui eveniment este ușor de introdus spinul. Un eveniment va corespunde unei anumite distribuții a electronilor, cu o anumită organizare de spin, în loje.

### 2.2.2. Analiza funcțiilor de undă aproximative în raport cu conceptul de loje ; orbitalele moleculare cele mai localizate, „dimensiunea” unui electron ; legături covalente și dative

Formalismul descris în paragraful 2.2.1 este general și se aplică oricărei funcții de undă. El este valabil nu numai pentru o funcție de undă exactă, dar și pentru oricare funcție de undă aproximativă. În principiu nu mai trebuie adăugat nimic în privința acestor funcții. În practică, lucrurile stau diferit, deoarece anumite funcții de undă aproximative permit obținerea informațiilor asupra unei bune împărțiri a moleculei în loje printr-un procedeu foarte simplu.

În această categorie se încadrează funcțiile de undă exprimate simplu ca un singur determinant Slater.

Înainte de a trece mai departe, este necesară introducerea unui nou concept matematic. Un set de funcții normalizate  $f_i$ , definite pe un spațiu dat, se consideră localizat cu o precizie  $\varepsilon$  într-un ansamblu de volume  $V_i$  ce nu se intersectează, dacă :

$$\int_{V_i} f_i^* f_i d\tau \geq 1 - \varepsilon \quad (2.205)$$

Să considerăm un sistem bielectronic reprezentat de funcția :

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \det \varphi_1(M) \varphi_2(M') \quad (2.206)$$

în care  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$  sînt localizate, în  $V_1$  și respectiv  $V_2$  cu precizia  $\varepsilon$ . Probabilitatea  $P_{12}$  de a găsi electronul 1 în  $V_1$  și electronul 2 în  $V_2$  este :

$$\begin{aligned} P_{12} = & \int_{V_1} dv_M \int_{V_2} |\Phi|^2 dv_{M'} = \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_1^*(M) \varphi_1(M) dv_M \int_{V_2} \varphi_2^*(M') \varphi_2(M') dv_{M'} + \\ & + \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_2^*(M) \varphi_2(M) dv_M \int_{V_2} \varphi_1^*(M') \varphi_1(M') dv_{M'} - \\ & - \int_{V_1} \varphi_1^*(M) \varphi_2(M) dv_M \int_{V_2} \varphi_1^*(M') \varphi_2(M') dv_{M'} \end{aligned} \quad (2.207)$$

Deoarece :

$$\int \varphi_1^* \varphi_2 \, dv = 0 \quad \text{și} \quad \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_2 \, dv = - \int_{V_2} \varphi_1^* \varphi_2 \, dv \quad (2.208)$$

atunci :

$$P_{12} = \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv \int_{V_2} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv + \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv \int_{V_2} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv + \\ + \left| \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_2 \, dv \right|^2 \quad (2.209)$$

Ultimii doi termeni din ecuația (2.209) sînt pozitivi; de aceea :

$$P_{12} \geq \frac{1}{2} \int_{V_1} \varphi_1^* \varphi_1 \, dv \int_{V_2} \varphi_2^* \varphi_2 \, dv \geq \frac{1}{2} (1 - \varepsilon)^2 \quad (2.210)$$

În final, probabilitatea  $P$  de a găsi simultan un electron în  $V_1$  și celălalt în  $V_2$  este :

$$P = P_{12} + P_{21} \geq (1 - \varepsilon)^2 \quad (2.211)$$

Dacă orbitalele  $\varphi$  sînt bine localizate,  $\varepsilon$  este mic,  $P$  are o valoare mare, starea corespunde unui eveniment determinant, funcția lipsă de informație va avea o valoare mică, iar  $V_1$  și  $V_2$  vor corespunde unei bune împărțiri a spațiului de loje. *Dacă o funcție de undă este exprimată în raport cu funcții bine localizate, volumele în care acestea sînt localizate corespund unei bune împărțiri în loje.* Vom reveni asupra acestui punct mai tîrziu.

Orbitalele moleculare obținute prin rezolvarea ecuațiilor lui Roothaan nu sînt în general bine localizate. Totuși, ele se pot transforma ușor în orbitale mai localizate. Se știe că un determinant de tipul :

$$\Phi = \det \varphi_1 \varphi_2 \quad (2.212)$$

nu se modifică dacă funcțiile  $\varphi$  se înlocuiesc cu funcțiile  $f$  obținute din  $\varphi$  printr-o transformare unitară de tipul :

$$f_i = \sum_j T_{ij} \varphi_j, \quad (2.213)$$

De aceea :

$$\det f_1 f_2 = \det \varphi_1 \varphi_2 = \Phi \quad (2.214)$$

Trebuie găsită transformarea  $T$  care conduce la *orbitalele  $f$  cel mai puternic localizate*. Din punctul de vedere al aproximației lojelor, procedeul cel mai adecvat de găsire a orbitalelor celor mai localizate ar fi de a căuta

transformarea  $T$  care să minimizeze produsul diferitelor  $\int f_i f_i dr$ , deoarece se poate arăta [51] că dacă toate integralele  $\int f_i f_i dr$  sînt mici :

$$\exists (V_i), \quad V_i \cap V_j = \emptyset, \quad i \neq j, \quad \forall i \int f_i^* f_i dr \approx 1$$

Din nefericire, acest criteriu nu a fost folosit. Brion și Daudel [52] au sugerat un criteriu folosit în mod curent, de minimizare a energiei de schimb [53]. Foster și Boys [54] au propus un alt criteriu care constă în maximizarea distanțelor între centrele de sarcină ale diferitelor orbitale.

Am văzut că unul din avantajele teoriei lojelor constă în aceea că oferă o imagine asupra spațiului necesar unui electron în diferite părți ale unei molecule. Pentru a obține această informație se va împărți volumul unei loje la numărul mediu de electroni din acea loje. Totuși, acest procedeu nu este valabil pentru lojele superficiale deoarece ele tind către infinit. Conform lui Robb, Haines și Csizmadia [55], spațiul ocupat de un electron într-o loje dată poate fi reprezentat de volumul unei sfere de rază egală cu rădăcina pătratică medie a distanței dintre electron și centrul de greutate al lojei. Dacă  $V$  reprezintă loja, spațiul  $r$  al unui electron în această lojă este :

$$r = \frac{4}{3} \pi \left| \int_V dr_{M_1} \int_{R^{3(n-1)}} \Psi^* r_{M_1}^2 \Psi dr_2 dr_3 \dots dr_n \right|^{3/n} \quad (2.215)$$

în care  $r_{M_1}$  reprezintă distanța dintre punctul  $M_1$  și centrul de greutate al lojei  $V$ .

Dacă funcția  $\Psi$  se aproximează printr-un singur determinant Slater exprimat în raport cu orbitale bine localizate, expresia (2.215) se reduce aproximativ la :

$$r = \frac{4}{3} \pi \left( \int_V \varphi^* r_M^2 \varphi dr_M \right)^{3/2} \quad (2.216)$$

în care  $\varphi$  reprezintă orbitalul localizat în loja  $V$ .

Robb, Haines și Csizmadia au calculat multe „dimensiuni” ale electronului. Ei au observat, de exemplu, că dimensiunea unui electron (reprezentată prin valoarea medie  $r_M^2$ ) în loja bielectronică de legătură a moleculei de amoniac este de 2,052 u.a. Pentru un electron al perechii neparticipante în aceeași moleculă dimensiunea atinge valoarea de 2,505 u.a. Acest rezultat este în concordanță foarte bună cu modelele date de Gillespie [56].

Teoria lojelor a fost folosită recent pentru găsirea unui criteriu de a distinge între legături covalente și dative. Criteriul clasic care permite o astfel de distincție se bazează pe mecanismul posibil de formare a legăturii. Se spune, de exemplu, că o legătură bielectronică este dativă dacă rezultă dintr-o pereche neparticipantă, dată de unul din atomi și împărțită de ambii atomi. Un astfel de mecanism este presupus din punct de vedere clasic pentru borazan :



În multe cazuri se pot accepta câteva mecanisme pentru formarea aceleiași legături, ceea ce conduce la concluzii diferite asupra naturii legăturii. Mai mult, relația între natura unei legături și mecanismul ei de formare nu este în mod necesar directă, deoarece o anumită reorganizare a densității electronice poate să aibă loc ca urmare a formării legăturii. Nu este evident faptul că legătura trebuie să păstreze „amintirea” formării ei.

Din toate aceste motive, este mai bine să se caute un criteriu bazat pe structura reală a moleculelor. Un astfel de criteriu a fost propus de Daudel și Veillard [57]. *Se spune că o loje bielectronică corespunde unei legături covalente dacă legătura este formată între două grupuri de loje ce conțin aceeași sarcină totală  $+e$  în timpul evenimentului determinant. Urmind același criteriu, loja corespunde unei legături dativă dacă sarcinile totale ale celor două loje sînt, respectiv, 0 și  $-2e$  pentru evenimentul determinant (pentru o moleculă neciclică).*

Aslungul și colaboratorii [58] au determinat partiții bune în loje pentru borazan  $H_3B \leftarrow NH_3$  și aminoboran  $H_3B-NH_2$ , calculînd funcții de undă SCF și căutînd orbitalele cele mai puternic localizate. Ei au găsit că centrul de greutate al orbitalului localizat BN se găsește întotdeauna între mijlocul legăturii și nucleul de azot, dar la distanța de 0.59 u.a. și 0.45 u.a. de mijlocul legăturii pentru borazan și, respectiv, aminoboran. După cum era de așteptat, legătura dativă BN este mai polară decît legătura covalentă, dar direcția momentului de dipol  $B \rightarrow N$  este opusă direcției determinate clasic de săgeata  $H_3B \leftarrow NH_3$ . Reiese din aceasta că săgeata trebuie interpretată ca o indicație a transferului de electron în timpul formării legăturii conform mecanismului clasic și nu ca adevăratul moment de dipol al legăturii.

### 2.2.3. Împărțirea în loje, punct de plecare în calculul funcțiilor de undă elaborate

Conceptul de loje a fost introdus pentru a analiza funcții de undă cunoscente. Totuși, el poate fi folosit și pentru a construi funcții de undă elaborate.

Să presupunem că avem o anumită imagine asupra topologiei unei bune împărțiri în loje, această informație reprezentînd un punct de plecare convenabil. O astfel de informație poate proveni din cunoașterea unei funcții de undă calculată anterior și poate fi anticipată pentru o moleculă mai mare prin analogie cu rezultate anterioare obținute pentru molecule mai mici din aceeași familie.

Mai mult, multe determinări experimentale pot fi interpretate în raport cu lojele. De exemplu, anumite distanțe interatomice pot fi asociate cu prezența unei singure legături localizate. Am văzut (paragraful 1.2.6) că o astfel de legătură corespunde unei loje bielectronice localizate.

Să presupunem, de exemplu, că figura 1.18 reprezintă topologia unei bune partiții în loje pentru un sistem de 16 electroni conținînd cele patru nuclee A, B, C și D. Ecuația (2.204) sugerează pentru reprezentarea moleculei alegerea unei funcții variaționale de tipul :

$$\Psi = \sum_i C_i \Phi_i \quad (2.217)$$



Dacă, de exemplu, în cadrul evenimentului determinant există cîte doi electroni în fiecare loje a corpurilor atomice, doi electroni în loja perechii neparticipante adiacentă corpului atomic A, doi electroni în loja de legătură localizată între A și B și patru electroni în loja legăturii delocalizate extinsă, peste cele trei corpuri atomice B, C și D, funcția de undă spațială asociată cu acest eveniment se poate scrie sub forma :

$$Y_1 = A(1, 2)B(3, 4)C(5, 6)D(7, 8)P(9, 10)L_{AB}(11, 12) \\ L_{BCD}(13, 14, 15, 16). \quad (2.218)$$

Diferitele funcții A, B, C, ..., L se numesc funcții loje [59]. Pentru a ține seama de spin și de principiul lui Pauli, funcția eveniment corespunzătoare va trebui scrisă sub forma :

$$\Phi_1 = \sum_P (-1)^P Y_1 \sigma \quad (2.219)$$

în care  $\sigma$  reprezintă o funcție de spin convenabilă. Urmind un astfel de procedeu se poate asocia o funcție eveniment fiecărui eveniment și se poate obține o expresie mai explicită a ecuației (2.217).

Coeficienții  $C_\lambda$  din ecuația (2.217) și diferitele funcții loje pot fi calculați, în principiu, prin rezolvarea ecuației variaționale uzuale :

$$\delta \int \Psi^* (H - U) \Psi \, dv = 0 \quad (2.220)$$

aceasta fiind o generalizare a procedurii Hartree-Fock.

În principiu, funcțiile loje trebuie să fie localizate în lojele corespunzătoare. Totuși, deoarece ecuația (2.217) trebuie înțeleasă numai ca un punct de plecare în construirea unei familii variaționale de funcții, vom putea calcula funcțiile loje numai în scopul satisfacerii condițiilor de ortogonalitate. În acest caz nu este necesară cunoașterea frontierelor lojelor.

Din punct de vedere practic, este utilă dezvoltarea diferitelor funcții loje în raport cu funcții monoelectronice (orbitale atomice sau gaussiene). Vom scrie, de exemplu :

$$L_{BCD} = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l S_{ijkl} \chi_i(13) \chi_j(14) \chi_k(15) \chi_l(16) \quad (2.221)$$

Procedeu variațional va da coeficienții  $S_{ijkl}$  și, în consecință, funcția  $L_{BCD}$ .

Multe procedee clasice de calcul al funcțiilor de undă iau în considerație numai evenimentul determinant și le neglijează pe celelalte. Funcția variațională se reduce la :

$$\Psi = \Phi_1 = \sum_P (-1)^P P Y_1 \sigma \quad (2.222)$$

Vom analiza în continuare diferite metode specifice ce derivă din ecuația (2.222).

Să considerăm atomul de heliu în stare fundamentală. Cea mai bună partiție în loje constă dintr-o sferă (loja bielectronică  $K$ ) și din restul spațiului (loja bielectronică  $L$ ). Funcția de undă corespunzătoare este deci :

$$\Psi = \sum_{\mathbf{p}} (-1)^{\mathbf{p}} PK(1, 2)L(3, 4)$$

dacă toate evenimentele, cu excepția celui determinant, sînt neglijate. Ludeña și Amzel [60], calculînd funcțiile loje complet localizate, au găsit o energie de  $-14,58$  u.a. (ceva mai bună decît cea Hartree-Fock, de  $-14,56$  u.a.), valoarea experimentală fiind de  $-14,667$  u.a. Diverși autori au folosit funcții loje bielectronice incomplet localizate, denumite *geminali*. Geminalii pot fi calculați pentru a satisface condiția de *ortogonalitate mai slabă* :

$$\int K(1, 2) L(1, 2) dv_1 dv_2 = 0 \quad (2.223)$$

sau *condiția de ortogonalitate mai puternică* :

$$\int K(1, 2) L(1, 3) dv_1 = 0 \quad (2.224)$$

Dacă nu se impune nici o condiție de ortogonalitate, geminalii se numesc *geminali liberi* [61]. Tabelul 2.5 prezintă cîteva rezultate. Se poate vedea că toate metodele dau rezultate satisfăcătoare. Calitatea funcției de undă depinde în principal de numărul de funcții monoelectronice introduse în dezvoltarea funcțiilor loje bielectronice.

Se vede ușor că, dacă dezvoltarea se reduce la un singur termen :

$$K(1, 2) = 1s(1)1s(2)$$

$$L(1, 2) = 2s(1)2s(2)$$

și funcțiile  $1s$  și  $2s$  sînt calculate prin tehnica variațională, funcția de undă se reduce la o funcție Hartree-Fock.

Tabelul 2.5

Energia stării fundamentale a atomului de beriliu

Metoda	Energia (u.a.)	Bibliografie
Geminali ortogonalizați	$-14,611$ $-14,657$	[62] [63]
Geminali liberi	$-14,621$ $-14,650$	[62] [64]
Funcții loje total localizate	$-14,58$	[60]
Valoarea experimentală	$-14,667$	

Trebuie remarcat că, în cazul în care funcțiile loje nu sînt total localizate, funcția de undă include și configurații electronice ce corespund evenimentelor nedeterminante. Aceasta se datorește acoperirii ce apare între funcțiile loje, o acoperire introducînd (de exemplu) o probabilitate diferită de zero de a găsi patru electroni în loja  $K$ .

### 2.2.3.2. Reprezentarea corpurilor atomice și a perechilor neparticipante

S-a văzut (paragraful 1.2.5) că este ușor de obținut o înțelegere asupra topologiei celei mai bune împărțiri a atomilor în loje. De aceea, se poate scrie funcția loje asociată cu corpurile atomice într-o moleculă. O loje  $K$  este reprezentată în general printr-un geminal. Într-o aproximație grosieră, se poate înlocui geminalul prin primul termen din dezvoltarea în raport cu funcțiile monoelectronice. Funcția loje  $K$  se reduce în acest caz la :

$$K(1, 2) = 1s(1)1s(2)$$

O pereche neparticipantă este de obicei reprezentată tot printr-un geminal. Dacă dorim să reducem expresia lui la un singur termen, trebuie ales acest termen în așa fel încît să umplem spațiul lojei. Orbitalele uzuale  $s$ ,  $p_0$ ,  $p_{\pm 1}$  nu sînt convenabile : primul prezintă o simetrie sferică, al doilea este localizat în vecinătatea axei  $z$ , iar celelalte sînt în principal localizate lîngă un plan (paragraful 1.2.1). Totuși, transformările unitare fac posibilă obținerea unor orbitale dirijate (direcționate) în spațiu.

De obicei, expresiile orbitalelor dirijate se dau în raport cu funcțiile  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  care formează o bază echivalentă cu  $s$ ,  $p_0$ ,  $p_{\pm 1}$  dar conțin numai funcții reale. Trebuie reamintite relațiile :

$$\begin{aligned} p_r &= \frac{1}{\sqrt{2}}(p_{+1} + p_{-1}) = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \cos \varphi \\ p_y &= \frac{1}{i\sqrt{2}}(p_{+1} - p_{-1}) = R(r) \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (2.225)$$

Folosind această bază se pot construi următoarele trei seturi de orbitale hibride care prezintă proprietăți interesante de dirijare în spațiu :

$$\text{Orbitale digonale : } \begin{cases} d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z) \\ d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z) \end{cases} \quad (2.226)$$

$$\text{Orbitale trigonale : } \begin{cases} t_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}p_z \\ t_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ t_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{6}}p_y \end{cases} \quad (2.227)$$

$$\text{Orbitale tetraedrice : } \begin{cases} te_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ te_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ te_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ te_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z) \end{cases} \quad (2.228)$$

Cele două orbitale hibride  $d_1$  și  $d_2$  sînt localizate în apropierea axei  $x$ , primul fiind localizat în principal în lungul părții pozitive a acestei axe iar celălalt în lungul părții negative.

Cei trei hibridi  $t_1, t_2, t_3$  prezintă valorile maxime în planul  $xy$ , primul fiind îndreptat către direcția pozitivă a axei  $x$ , iar ceilalți doi fiind îndreptați în lungul unor direcții ce formează un unghi de  $120^\circ$  cu axa  $x$ .

Hibridii tetragonali,  $te_1, te_2, te_3, te_4$  sînt îndreptați către virfurile unui tetraedru regulat centrat în originea sistemului de coordonate, primul hibrid fiind îndreptat în lungul direcției  $x = y = z$ .

Să presupunem că dorim să reprezentăm perechea neparticipantă a  $\text{NH}_3$ . Deoarece există patru loje bielectronice în jurul corpului atomic  $K$  al acestei molecule (paragraful 1.2.6), trebuie considerați hibridii tetraedrici construiți folosind baza  $2s, 2p_x, 2p_y$  și  $2p_z$ . Dacă axa lojei perechii neparticipante coincide cu direcția  $x = y = z$ , se poate reprezenta această loje simplu cu funcția :

$$P(1, 2) = te_1(1)te_1(2)$$

### 2.2.3.3. Reprezentarea legăturilor localizate

O loje de legătură bielectronică localizată este de obicei reprezentată de un geminal. De aceea, moleculele pentru care o bună împărțire în loje conține loje  $K$ , loje bielectronice localizate de legătură și loje ale perechilor neparticipante, sînt reprezentate în mod convenabil printr-o funcție de undă construită pe geminali ortogonalizați. Un astfel de procedeu a fost folosit de Ahlrichs și Kutzelnigg [65] în studiul moleculelor  $\text{LiH}$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BH}_3$  și  $\text{CH}_4$ . În cazul  $\text{Li}$  rezultatele sînt de o mare precizie. În celelalte cazuri,

rezultatele nu sînt așa de spectaculoase, dar metoda oferă, cu un mic efort în plus, o îmbunătățire semnificativă față de modelul electronului independent, atît ca scop în sine cit și ca punct de plecare pentru calcule mai exacte.

În reprezentarea legăturilor aproximativ localizate vom folosi, de asemenea, orbitalele hibride. Revenind la molecula de  $\text{NH}_3$ , este convenabil de a reprezenta una din lojele de legătură prin combinația liniară

$$\lambda te_2 + \mu h_2$$

în care  $h_2$  reprezintă orbitalul  $1s$  al atomului de hidrogen ce contribuie la legătura  $\text{NH}$  în lungul direcției axei funcției  $te_2$ , iar  $\lambda$  și  $\mu$  sînt coeficienți variaționali. În consecință, o funcție de undă foarte simplă ce poate reprezenta molecula  $\text{NH}_3$  va fi :

$$\begin{aligned} \Psi = \sum_P (-1)^P P 1s(1) 1s(2) te_1(3) te_1(4) \times \\ [\lambda te_2(5) + \mu h_2(5)] [\lambda te_2(6) + \mu h_2(6)] [\lambda te_3(7) + \mu h_3(7)] \times \\ \times [\lambda te_3(8) + \mu h_3(8)] [\lambda te_4(9) + \mu h_4(9)] \times \\ \times [\lambda te_4(10) + \mu h_4(10)]. \end{aligned} \quad (2.229)$$

Cu o astfel de funcție simplă trebuie calculat numai raportul  $\lambda/\mu$ . Calculul variațional este deci foarte scurt.

În mod evident, se pot folosi și combinații mai complicate de hibrizi. Klessinger și Mc Weeny [66] au folosit următoarele funcții loje :

$$L_{\text{CH}} = \{ah(1)h(2) + bte(1)te(2) + C[h(1)te(2) + te(1)h(2)]\} \quad (2.230)$$

Calculul variațional conduce la o energie de  $-53,48$  eV, ceva mai bună decît cea obținută prin rezolvarea ecuațiilor lui Roothaan, care totuși sînt și mai greu de rezolvat.

*Reiese deci, că este avantajos să se considere localizabilitatea electronilor. În acest mod este posibil de a obține foarte rapid funcții simple dar satisfăcătoare sau funcții foarte elaborate cu un preț redus.*

Urmind indicația dată de Frost [67], Barthelat și Durand [68] au calculat o funcție de undă pentru molecula de metan, în care lojele legăturilor  $\text{CH}$  sînt reprezentate prin funcții Gauss simple :

$$\Psi = \sum_P (-1)^P P K(1, 2) \chi_1(3) \chi_1(4) \chi_2(5) \chi_2(6) \chi_3(7) \chi_3(8) \chi_4(9) \chi_4(10) \quad (2.231)$$

Tabelul 2.6

Energia metanului în funcție de lungimea legăturii  $d_{\text{CH}}$

$d_{\text{CH}}(\text{\AA})$	$\alpha_{\text{opt}}$	$\frac{G_{\text{opt}}}{\text{CH}}$	$U_{\text{min}}(\text{u.a.})$	Virial $\left(-\frac{E}{T}\right)$
1,00	0,39	0,604	-38,182	0,98
1,05	0,37	0,601	-38,222	1
1,093	0,356	0,597	-38,237	1,008
1,15	0,337	0,593	-38,235	1,02
1,20	0,320	0,587	-38,216	1,03

Energia  $U$  se minimizează în raport cu exponentul  $\alpha$  din funcțiile Gauss și cu pozițiile centrelor de greutate  $g$  ale acestor funcții considerate pe direcțiile nucleelor CH. În tabelul 2.6 se arată în ce mod energia depinde de distanța internucleară CH. Se observă că energia atinge un minim pentru :

$$d_{\text{CH}} = 1,093 \text{ \AA}$$

Această valoare este identică cu cea experimentală. Se observă, deci, că această funcție simplă este capabilă să conducă la o conformație nucleară reală a moleculelor.

#### 2.2.3.4. Reprezentarea legăturilor delocalizate

Să considerăm, de exemplu, cazul moleculei de diboran  $\text{B}_2\text{H}_6$ , discutat în paragraful 1.2.6. Această moleculă conține două loje bielectronice delocalizate pe un corp atomic de hidrogen și cele două corpuri atomice de bor. Una din cele două funcții loje poate fi dezvoltată ca :

$$L_{\text{B}_1\text{HB}_2} = \sum_{i,j} s_{ij} \chi_i(1) \chi_j(2) \quad (2.232)$$

funcțiile  $\chi$  reprezentind o bază de funcții monoelectronice.

Pentru simplificarea calculelor se pot selecționa anumiți termeni mai importanți din această dezvoltare, considerind un produs de orbitale moleculare :

$$L_{\text{B}_1\text{HB}_2} = \varphi(1) \varphi(2) \quad (2.233)$$

orbitalul molecular  $\varphi$  fiind considerat ca o combinație liniară de orbitale atomice :

$$\varphi = a\chi_{\text{B}_1} + b\chi_{\text{H}} + c\chi_{\text{B}_2} \quad (2.234)$$

Cu această aproximație  $L_{\text{B}_1\text{HB}_2}$  se reduce la :

$$\begin{aligned} L_{\text{B}_1\text{HB}_2} = & a^2 \chi_{\text{B}_1}(1) \chi_{\text{B}_1}(2) + b^2 \chi_{\text{H}}(1) \chi_{\text{H}}(2) + c^2 \chi_{\text{B}_2}(1) \chi_{\text{B}_2}(2) + \\ & + ab [\chi_{\text{B}_1}(1) \chi_{\text{H}}(2) + \chi_{\text{H}}(1) \chi_{\text{B}_1}(2)] + ac [\chi_{\text{B}_1}(1) \chi_{\text{B}_2}(2) + \\ & + \chi_{\text{B}_2}(1) \chi_{\text{B}_1}(2)] + bc [\chi_{\text{H}}(1) \chi_{\text{B}_2}(2) + \chi_{\text{B}_2}(1) \chi_{\text{H}}(2)] \end{aligned} \quad (2.235)$$

Este evident că al doilea membru al ecuației (2.235) reprezintă un caz particular al dezvoltării (2.232), coeficienții  $s_{ij}$  fiind corelați prin anumite relații particulare. Ca și în cazul anterior, în ecuația (2.235) pot fi introduși hibridi convenabil aleși.

În linii mari procedeul ar putea fi :

1) Estimarea topologiei unei bune partiții în loje și a naturii evenimentului determinant. Cunoașterea frontierelor lojelor nu este necesară.

2) Asocierea unei funcții loje fiecărei loje, numărul de puncte în această funcție reprezentind numărul de electroni ce se găsesc în loje în timpul evenimentului determinant.

3) Dezvoltarea fiecărei funcții loje în raport cu o bază de funcții monoelectronice (orbitale atomice, funcții gauss). Dacă nu sînt necesare funcții de undă elaborate, dezvoltarea se poate reduce la un număr mic de termeni aleși astfel încît să umple partea din spațiu asociată aproximativ cu această loje. Pentru atingerea acestui scop sînt folositoare orbitalele hibride.

4) Scrierea funcției de undă totale ca produs de funcții loje, luînd în considerare funcția de spin și principiul lui Pauli.

5) Calculul prin procedeu variațional al diferiților parametri : coeficienții dezvoltării și eventual exponenții funcțiilor de bază.

Tehnica funcțiilor de grup dată de McWeeny prezintă un mod particular de a efectua calculul [69]. *O caracteristică interesantă rezidă în faptul că o funcție loje obținută pentru o moleculă dată poate fi folosită ca punct de plecare într-un procedeu iterativ pentru calculul unei funcții loje similare într-o altă moleculă.*

#### 2.2.3.5. Considerarea tuturor evenimentelor

Procedeu descris anterior ținea seama, cel puțin ca punct de plecare, numai de evenimentul determinant. În fapt, s-a arătat că, dacă funcțiile loje nu sînt complet localizate, trebuie introduse și alte evenimente. Este, de asemenea, posibil de a introduce sistematic toate evenimentele, sau cel puțin cîteva care par a fi mai importante.

Pentru descrierea primei stări de triplet a heliului (de exemplu) ar fi posibilă utilizarea unei funcții variaționale de tipul :

$$\Psi = \sum_P (-1)^P P [C_1 K(1) L(2) + C_2 K(1, 2) + C_3 L(1, 2)] \alpha(1) \alpha(2) \quad (2.236)$$

care include toate evenimentele posibile. Metoda de interacție configurațională perturbativă a orbitalelor localizate (PCILO) introdusă de Claverie și colab. [70] demonstrează ceva similar.

O funcție asociată cu evenimentul determinant se folosește ca termen de ordin zero. Alte evenimente sînt introduse folosind dezvoltarea perturbativă Rayleigh-Schrödinger. O analiză mai detaliată a metodei PCILO în cadrul teoriei lojelor este dată într-un articol general [71].

Un alt procedeu foarte eficient pentru calculul proprietăților moleculare constă în metoda  $X_\alpha$  propusă într-un articol general excelent, de Slater [72], ca și de alții. Acest procedeu introduce un schimb statistic în forma cimpului selfconsistent și prezintă anumite legături cu teoria lojelor. Totuși, această metodă nu va fi analizată deoarece implică o modificare în expresia hamiltonianului.

#### 2.2.4. Calcule semiempirice : metodele LCBO, LCVO și Del Ré

În paragraful 1.2.6 s-a afirmat că într-o hidrocarbură saturată  $C_n H_{2n+2}$  numărul de electroni  $N$  care se găsesc în afara lojelor corpurilor atomice în timpul evenimentului determinant este dublu față de numărul de perechi de corpurile atomice adiacente. De aceea, o împărțire bună a spațiului

moleculei în loje va conține numai două tipuri de loje de legătură bielectronică localizate : lojele CC și lojele CH.

Dacă se consideră numai evenimentul determinant, este tentantă introducerea următoarelor funcții generatoare :

$$Y = K_1(1, 2)K_2(3, 4) \dots L_{C, H_a}(p, p+1) \times L_{C, H_b}(p+2, p+3) \dots L_{C, C_2}(q, q+1) \times L_{C, C_3}(q+2, q+3) \dots \quad (2.237)$$

în care  $K$  reprezintă funcțiile diferitelor corpuri atomice ale carbonilor,  $L_{CH}$  funcțiile loje asociate cu legăturile CH, iar  $L_{CC}$  funcțiile loje asociate cu legăturile CC. Urmind metoda descrisă în paragraful 2.2.3, diferitele funcții bielectronice pot fi dezvoltate folosind un set de bază de funcții monoelectronice :

$$L = \sum_i \sum_j s_i \chi_i \chi_j$$

Dacă dezvoltarea se limitează la primul termen, funcția generatoare devine :

$$Y = 1s_1(1)1s_1(2)1s_2(3)1s_2(4) \dots \dots \chi_{C, H_a}(p)\chi_{C, H_a}(p+1) \dots \chi_{C, C_2}(q)\chi_{C, C_2}(q+1) \quad (2.238)$$

Pentru starea fundamentală a unei parafine (o stare de singlet) această funcție generatoare conduce la următoarea funcție de undă :

$$\Psi = \det 1s_1 \overline{1s_1} 1s_2 \overline{1s_2} \dots \chi_{C, H_a} \overline{\chi_{C, H_a}} \chi_{C, C_2} \overline{\chi_{C, C_2}} \dots \quad (2.239)$$

Diferitele funcții  $\chi$  se numesc *orbitale de legătură*. Fie  $T$  o transformare unitară și  $\phi_j$  funcțiile ce derivă din  $\chi_i$  sub acțiunea acestei transformări unitare :

$$\phi_j = \sum_i C_{ij} \chi_i \quad (2.240)$$

Determinantul :

$$\det \phi_1 \overline{\phi_1} \phi_2 \overline{\phi_2} \dots \phi_j \overline{\phi_j} \dots \quad (2.241)$$

este identic cu al doilea membru al ecuației (2.239). [De aceea putem scrie :

$$\Psi = \det \phi_1 \overline{\phi_1} \phi_2 \overline{\phi_2} \dots \phi_j \overline{\phi_j} \dots \quad (2.242)$$

Dacă se introduce ecuația variațională :

$$\delta \langle \Psi | H - E | \Psi \rangle = 0$$

atunci coeficienții  $C_{ij}$  sînt soluțiile ecuațiilor lui Roothaan. Deoarece fiecare  $\phi$  este o combinație lineară de orbitale de legătură, metoda s-a numit metoda LCBO — Combinație lineară de orbitale de legătură (Linear Combination of Bond Orbitals).



Hall [73] a propus un procedeu semiempiric bazat pe acest formalism. Dacă presupunem că operatorul cimpului selfconsistent  $h^{SCF}$  este cunoscut și fix, este posibilă înlocuirea ecuațiilor Roothaan pentru sistemul secular obișnuit :

$$\sum_i C_{ij} (\langle \chi_i | h^{SCF} | \chi_j \rangle - \varepsilon \langle \chi_i | \chi_j \rangle) = 0, \text{ pentru } i = 1, 2, \dots, n \quad (2.243)$$

Deoarece am văzut că legăturile în parafine sînt bine individualizate, ele vor corespunde unor loje adecvate. Orbitalele de legătură vor fi bine localizate și este de înțeles neglijarea integralelor de acoperire :

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle, \quad i \neq j$$

Dacă se ia ca exemplu molecula de metan, proprietățile ei de simetrie vor conduce la anumite simplificări. Integrala  $\langle \chi_i | h^{SCF} | \chi_j \rangle$  ( $i \neq j$ ) nu va depinde de indici. Același lucru este valabil și pentru  $\langle \chi_i | h^{SCF} | \chi_i \rangle$ . Prin urmare putem pune :

$$\alpha_{CH} = \langle \chi_i | h^{SCF} | \chi_i \rangle$$

și

$$\beta_{CH} = \langle \chi_i | h^{SCF} | \chi_j \rangle, \quad i \neq j$$

Considerînd :

$$\alpha_{CH} = \alpha \text{ și } \beta_{CH} = \beta$$

și presupunînd că orbitalul LCBO cel mai coborît în energie se reduce la orbitalul  $1s$ , ecuația seculară devine :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & \beta & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta & \beta \\ \beta & \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \beta & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.244)$$

Rădăcinile acestei ecuații sînt :

$$\varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_2 = \alpha - \beta$$

ultima fiind o rădăcină triplă. Conform teoremei lui Koopman, aceste rădăcini dau valorile aproximative ale energiilor de ionizare. Dacă dorim să reproducem valorile experimentale (13 și 20 eV) trebuie să considerăm

$$\alpha = -14,75 \text{ eV}$$

și

$$\beta = -1,75 \text{ eV}$$

Acesta reprezintă primul exemplu al unui *procedeu semiempiric*, în care anumiți parametri teoretici sînt aleși pentru reproducerea valorilor experimentale.

La prima vedere procedeu ar părea neinteresant. De fapt, el este foarte util deoarece parametrii obținuți din rezultatele experimentale pentru o anumită moleculă pot fi folosiți pentru calculul unor proprietăți nedeterminate experimental pentru alte molecule.

Să considerăm clasa hidrocarburilor saturate normale. Pentru evaluarea energiilor de ionizare ale acestor compuși trebuie presupus că parametrii  $\alpha$  și  $\beta$  rămîn aproximativ constanți în această serie. Mai sînt necesare și valorile altor trei parametri :

$$c = \langle \chi_{CC'} | \hat{h}^{SCF} | \chi_{CC'} \rangle \quad d = \langle \chi_{CC'} | \hat{h}^{SCF} | \chi_{CH} \rangle \quad e = \langle \chi_{CC'} | \hat{h}^{SCF} | \chi_{CC'} \rangle$$

dacă se neglijează interacțiunile între lojele neadiacente. Hall a determinat valorile celor 5 parametri  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c$ ,  $d$  și  $e$  care dau cel mai bun acord pentru opt molecule. Tabelul 2.7 arată cit de bun este acest acord, ceea ce confirmă valabilitatea teoriei.

Tabelul 2.7

Energiele de ionizare ale alcanilor normali		
Hidrocarbura	Prima energie de ionizare (eV)	
	calculată	experimentală
Propan	11,214	11,21
Butan	10,795	10,80
Pentan	10,554	10,55
Hexan	10,412	10,43
Heptan	10,323	10,35
Octan	10,265	10,24
Nonan	10,224	10,21
Decan	10,194	10,19

Lennard-Jones și Hall [74] au folosit metoda LCBO la studiul distribuției sarcinii electrice în ionii pozitivi ai parafinelor. Dacă funcția de undă este dată de ecuația (2.242) se poate vedea ușor (ecuația (2.46)) că probabilitatea de a găsi un electron într-un volum  $d\mathbf{v}$  este :

$$dP = 2(n_1|\phi_1|^2 + n_2|\phi_2|^2 + \dots + n_j|\phi_j|^2 + \dots)d\mathbf{v} = 2 \sum_j n_j |\phi_j|^2 d\mathbf{v} \quad (2.245)$$

în care  $n_j$  reprezintă numărul de orbitale  $\phi_j$  introduse în determinant Ținînd seama de (2.240), ecuația (2.245) devine :

$$dP = \sum_j n_j \left| \sum_i C_{ij} \chi_i \right|^2 d\mathbf{v} \quad (2.246)$$

unde  $n_j$  reprezintă din nou numărul de orbitale  $\phi_j$  introduse în determinant. Dacă se presupune acum, că fiecare orbital  $\chi_i$  este complet localizat în loje de legătură corespunzătoare, produsele  $\chi_i \chi_j (i \neq j)$  se anulează și ecuația (2.246) se reduce la :

$$dp = 2 \sum_j n_j \sum_i |C_{ij}|^2 |\chi_i|^2 dv \quad (2.247)$$

Integrând elementul  $dp$  pe volumul  $v_i$  al lojei asociate cu loja de legătură  $i$ , conduce la :

$$q_i = \int_{v_i} dp = \sum_j n_j |C_{ij}|^2 \quad (2.248)$$

în care  $q_i$  reprezintă fracțiunea de sarcină electronică conținută în loja  $i$ .

Să considerăm un alcan în stare fundamentală. S-a afirmat că ecuațiile (2.239) și (2.242) sunt echivalente. Vom putea aplica ecuația (2.248) folosind expresia funcției de undă dată de ecuația (2.239) pentru a obține :

$$q_i = 2 \quad (2.249)$$

*Fiecare loje conține o sarcină electronică de doi electroni.*

Acest rezultat este consistent cu faptul că am luat în considerare numai evenimentul determinant.

Pentru ionul pozitiv al unui alcan în stare fundamentală funcția dată de ecuația (2.239) nu mai este valabilă deoarece numărul de „electroni liganți” nu mai este dublul numărului de perechi de corpuri atomice adiacente. Totuși, tratarea LCBO a ionilor pozitivi presupune că o expresie similară cu ecuația (2.242) este încă valabilă : fiecare orbital  $\phi_j$  este dublu folosit, cu excepția ultimului care este introdus o singură dată în funcția de undă, numărul de electroni fiind impar. Dacă ionul conține  $2n-1$  electroni, funcția de undă se scrie sub forma :

$$\Psi = \det \phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_j \bar{\phi}_j \dots \phi_n \quad (2.250)$$

Astfel pierderea de sarcină electronică în fiecare lojă în comparație cu parafina neutră este :

$$q_{in} = |C_{in}|^2 \quad (2.251)$$

Lennard-Jones și Hull [74] au presupus că parametrii pentru ion nu sînt semnificativ diferiți de parametrii moleculelor neutre. De aceea, ei au calculat valorile  $C_{in}$  rezolvind ecuațiile seculare cu valorile parametrilor  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c$ ,  $d$  și  $e$  obținute pentru moleculele neutre.

Dacă lojele de legătură CC din octanul normal sînt numerotate pornind de la un capăt al moleculei, sarcinile pozitive corespunzătoare sînt :

0,035	în legătura 1
0,115	în legătura 2
0,200	în legătura 3
0,234	în legătura 4

O metodă similară a fost folosită de Brown [75] pentru determinarea energiilor de atomizare ale hidrocarburilor saturate. În acest caz, integralele de acoperire nu au mai fost neglijate, fiind folosite notațiile :

$$\begin{aligned} S &= \langle \chi_{CH} \chi_{CH'} \rangle & \alpha &= \langle \chi_{CH} h^{SCF} \chi_{CH} \rangle \\ z + h\gamma &= \langle \chi_{CC'} h^{SCF} \chi_{CC'} \rangle & \beta &= \langle \chi_{CH} h^{SCF} \chi_{CH'} \rangle \\ \gamma &= \beta - S\alpha & \theta\beta &= \langle \chi_{CH} h^{SCi} \chi_{CC'} \rangle \\ \eta\beta &= \langle \chi_{CC'} h^{SCF} \chi_{CC'} \rangle & \eta S &= \langle \chi_{CC'} \chi_{CC'} \rangle \end{aligned}$$

S-a presupus astfel că interacția între două loje ce prezintă aceeași poziție geometrică relativă (de exemplu, o legătură CH și o legătură CC' pornind de la același atom de carbon) nu depinde de poziția lojelor în moleculă. Mai mult, se neglijează interacția între lojele neadiacente. În final, se calculează energia totală ca sumă a energiilor asociate diferitelor orbitale LCBO introduse în funcția de undă. Aceasta reprezintă o aproximație drastică și este valabilă numai în cadrul modelului electronului independent.

În tabelul 2.8 sînt trecute expresiile energiilor de atomizare în raport cu diferiți parametri. Se observă că neglijînd integrala de acoperire  $S$ , energia de atomizare este :

$$E = 2\alpha N_{CC} + (2z + 2h\gamma) N_{CH} \quad (2.252)$$

în care  $N_{CC}$  și  $N_{CH}$  reprezintă numărul lojelor de legătură CC și, respectiv numărul lojelor de legătură CH. Cu o astfel de aproximație, toți izomerii vor avea aceeași energie de atomizare. De aceea termenul corelat cu  $S$  va conduce la energia de izomerizare.

Tabelul 2.8

Hidrocarbura	Energiile de atomizare
Metan	$8\alpha - 24\gamma S$
Propan	$20z - 4h\gamma - (28 + 40\theta^2 - 4\eta^2)\gamma S$
Butan	$26z + 6h\gamma - (32 + 56\theta^2 + 8\eta^2)\gamma S$
Izobutan	$26z - 6h\gamma - (36 + 48\theta^2 + 12\eta^2)\gamma S$

Energia de izomerizare este dată de relația :

$$\Delta E = (4 - 8\theta^2 + 4\eta^2)\gamma S$$

cînd se compară următoarele perechi de izomeri : butan și izobutan, pentan și izopentan, hexan și izohexan. Valorile experimentale sînt respectiv : 1,7 ; 1,9 și 1,7 kcal mol<sup>-1</sup>. Faptul că  $\Delta E$  este aproximativ aceeași pentru toate perechile de izomeri este în concordanță cu expresiile teoretice și

încurajează folosirea acelorași parametri pentru toate hidrocarburile saturate.

Dacă se consideră perechile normal pentan și 2,2-dimetil-propan; hexan și 2,2-dimetilbutan, aceeași teorie conduce la următoarea expresie a energiilor de izomerizare :

$$\Delta E' = (12 - 24\theta^2 + 12\eta^2)\gamma S = 3\Delta E$$

Experimentul confirmă acest rezultat deoarece valoarea  $\Delta E'$  este de 4,7 kcal mol<sup>-1</sup>.

Am văzut (ecuația (2.201)) că aceeași expresie poate fi obținută din funcția de undă exactă introducând mai puține aproximații decât în tratarea de față. Deoarece în metoda LCBO se ia în considerare numai un singur eveniment, sarcina electronică în fiecare loje a unei molecule saturate în stare fundamentală este (vezi ecuația (2.249)) :

$$q = 2$$

Rezultatul arată o limitare a metodei. De exemplu, nu va fi posibilă folosirea ei în scopul studierii efectului substituției cu fluor într-o hidrocarbură saturată asupra sarcinii pe legătura CC.

Pentru a evita această dificultate, Sandorfy și Daudel [76] au propus un nou procedeu, numit uneori și metoda LCVO (combinație lineară de orbitale de valență). În această metodă orbitalele de legătură se exprimă ca o combinație lineară de orbitale atomice. De exemplu, un orbital de legătură CH,  $\chi_{CH}$ , se scrie sub forma :

$$\chi_{CH} = s_1 h + s_2 te$$

în care  $h$  reprezintă orbitalul 1s al hidrogenului iar  $te$  hibridul tetraedric al atomului de carbon dirijat către nucleul d<sub>3</sub> hidrogen (ecuația (2.228)).

Expresia generală a unui orbital molecular devine :

$$\phi_j = \sum_i \sum_P C_{ijP} \psi_{iP} \quad (2.253)$$

în care  $\psi_{iP}$  reprezintă unul din hibrizii introduși în orbitalul de legătură  $i$ .

În general se face o aproximație foarte drastică, neglijându-se acoperirea între orbitalele hibride. Vom vedea, în cele ce urmează, că o astfel de aproximație se face foarte des în cadrul metodelor semiempirice. Este ușor de văzut că, cu o astfel de aproximație mărimile  $|C_{ijP}|^2$  reprezintă contribuția orbitalului molecular  $j$  și a orbitalului atomic  $P$  la sarcina electronică din loja  $i$ .

Calculul sarcinii unei loje se poate obține prin însumarea diferitelor contribuții :

$$q_i = \sum_j \sum_P |C_{ijP}|^2 \quad (2.254)$$

Calculul coeficienților  $C_{ijP}$  necesită cunoașterea parametrilor :

$$\alpha_{iP} = \langle \psi_{iP} | \hat{h}^{\text{SCF}} | \psi_{iP} \rangle$$

și

$$\beta_{iP,mQ} = \langle \psi_{iP} | \hat{h}^{\text{SCF}} | \psi_{mQ} \rangle$$

care pot fi obținuți prin fitarea unor date experimentale ca momentele de dipol.

În figura 2.1 se prezintă sarcina pe legătură calculată pentru un propan substituit, substituentul X fiind mai electronegativ decât carbonul, adică avind o valoare  $\alpha$  mai negativă. În mod clar, efectul substituentului X este de a reduce populația legăturii CC. *Efectul nu este oscilant și scade foarte repede.*



Fig. 2.1. — Distribuția de sarcină în molecula de propan substituită.

Mai multe detalii asupra acestei metode și a multor probleme înrudite au fost prezentate de Daudel și Sandorfy [77].

Del Ré [78] aplică metoda LCVO fiecărei legături ca și cum ar fi izolată. Un orbital de legătură  $\chi_i$  se scrie sub forma :

$$\chi_i = C_{iP}\psi_P + C_{iQ}\psi_Q$$

și coeficienții sint calculați folosind teorema lui McDonald.

Aceasta conduce la sistemul secular :

$$C_{iP}(\alpha_{iP} - \epsilon) + C_{iQ}\beta_{iP,iQ} = 0$$

$$C_{iP}\beta_{iP,iQ} + C_{iQ}(\alpha_{iQ} - \epsilon) = 0 \quad (2.255)$$

Pentru a se obține soluțiile netriviiale ale acestui sistem, trebuie rezolvată ecuația seculară :

$$(\alpha_{iP} - \epsilon)(\alpha_{iQ} - \epsilon) - \beta_{iP,iQ}^2 = 0 \quad (2.256)$$

Se vor obține astfel, expresiile energiilor  $\epsilon$  ca funcții de parametrii  $\alpha$  și  $\beta$ . Introducînd în sistemul secular valorile obținute se găsesc seturile de coeficienți  $C_{iP}$ .

Energia moleculei se calculează ca suma diferitelor energii  $\epsilon$  asociate cu legăturile din moleculă. Problema principală a metodei rezidă în alegerea parametrilor  $\alpha$  și  $\beta$ . Del Ré a propus un procedeu de calcul al acestora și de reproducere apoi a momentului electric de dipol al legăturii.

### 2.2.5. Calcule semiempirice : aproximațiile CNDO și Hückel extinsă

Să revenim la ecuațiile Roothaan pentru un sistem cu strat închis (paragraful 2.1.4). Orbitalele moleculare  $\varphi_k$  sînt dezvoltate folosind ca set de bază orbitalele atomice  $\chi_i$ :

$$\varphi_k = \sum_i C_{ki} \chi_i \quad (2.257)$$

Aceste orbitale trebuie să satisfacă ecuațiile :

$$\sum_i C_{ki} (h_{mi}^{\text{SCF}} - \varepsilon_k S_{mi}) = 0, \quad \text{pentru } m = 1, 2, \dots, n \quad (2.258)$$

Operatorul cimpului selfconsistent este :

$$h^{\text{SCF}} = h + 2 \sum_j J_j - \sum_j K_j \quad (2.259)$$

în care :

$$\begin{aligned} J_l \varphi_k(\mathbf{M}_a) &= \left[ \int \varphi_j^2(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \cdot d\mathbf{r}_b \right] \varphi_k(\mathbf{M}_a) \\ K_j \varphi_k(\mathbf{M}_a) &= \left[ \int \varphi_j(\mathbf{M}_b) \varphi_k(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \cdot d\mathbf{r}_b \right] \varphi_j(\mathbf{M}_a) \end{aligned} \quad (2.260)$$

Mai explicit :

$$h_{mi}^{\text{SCF}} = \langle \chi_m h \chi_i \rangle + 2 \sum_j \langle \chi_m J_j \chi_i \rangle - \sum_j \langle \chi_m K_j \chi_i \rangle \quad (2.261)$$

O integrală de tipul  $\langle \chi_m J_j \chi_i \rangle$  se poate scrie sub forma :

$$\langle \chi_m J_l \chi_i \rangle = \int \chi_m(\mathbf{M}_a) \int \varphi_j^2(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} d\mathbf{r}_b \chi_l(\mathbf{M}_a) d\mathbf{r}_a \quad (2.262)$$

Ținînd seamă de ecuația (2.257) :

$$\begin{aligned} \langle \chi_m J_j \chi_l \rangle &= \sum_{p,q} C_{jp} C_{lq} \int \chi_m(\mathbf{M}_a) \chi_p(\mathbf{M}_b) \chi_q(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_l(\mathbf{M}_a) d\mathbf{r}_a d\mathbf{r}_b = \\ &= \sum_{p,q} C_{jp} C_{lq} \left\langle \chi_m(\mathbf{M}_a) \chi_l(\mathbf{M}_a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(\mathbf{M}_b) \chi_q(\mathbf{M}_b) \right\rangle \end{aligned} \quad (2.263)$$

și punînd :

$$(ml/pq) = \left\langle \chi_m(\mathbf{M}_a) \chi_l(\mathbf{M}_a) \frac{e^2}{r_{ab}} \chi_p(\mathbf{M}_b) \chi_q(\mathbf{M}_b) \right\rangle \quad (2.264)$$

$$P_{pq} = 2 \sum_j C_{jp} C_{jq}$$

se observă că :

$$2 \sum_j \langle \chi_m J_j \chi_l \rangle = \sum_{p,q} P_{pq} (ml/pq) \quad (2.265)$$

În mod analog se poate vedea că :

$$\sum_j \langle \chi_m K_j \chi_l \rangle = \frac{1}{2} \sum_{p,q} P_{pq} (mp/lq) \quad (2.266)$$

În final :

$$h_{ml}^{\text{SCF}} = h_{ml} - \sum_{p,q} P_{pq} \left[ (ml/pq) - \frac{1}{2} (mp/lq) \right] \quad (2.267)$$

Pentru o moleculă mare, numărul de integrale moleculare  $(ml/pq)$  care trebuie calculat este extrem de mare. Aproximația CNDO (neglijare completă a acoperirii diferențiale) s-a introdus în scopul reducerii timpului de calcul. Ea se bazează pe două aproximații principale : aproximația corpului atomic și aproximația acoperirii diferențiale nule (ZDO).

Aproximația corpului atomic poate fi ușor înțeleasă din teoria lojelor. Să considerăm o bună partiție a moleculei în loje. Vor apărea diferite loje ale corpurilor atomice. În timpul evenimentului determinant ele vor conține, să zicem,  $r$  electroni. Putem să înlocuim molecula printr-un model în care fiecare loje este înlocuită de o distribuție electrostatică care crează aproximativ același cîmp electric. Dacă molecula conține  $n$  electroni, acest model va conține  $n-r$  electroni.

Ecuatiile Roothaan își vor păstra forma dar  $h_{ml}$  va avea expresia :

$$h_{ml} = \langle \chi_m h^{\text{core}} \chi_l \rangle \quad (2.268)$$

în care  $h^{\text{core}}$  ( $h^{\text{c.p.}}$  atomic) reprezintă potențialul datorat distribuției electrostatice ce înlocuiește lojele corpurilor atomice.

Mai mult, deoarece integralele de repulsie  $(ml/pq)$  ce conțin o distribuție de acoperire  $\chi_m \chi_l$  ( $m \neq l$ ) au valori apropiate de zero, a devenit uzuală neglijarea lor, punînd :

$$(ml/pq) = (mm/pp) \delta_{ml} \delta_{pq} \quad (2.269)$$

Aceasta este aproximația acoperirii diferențiale nule (ZDO) [79]. În plus, se vor neglija și integralele de acoperire corespunzătoare,  $S_{ml}$  ( $m \neq l$ ). Ecuatiile lui Roothaan se vor reduce la :

$$\sum_i C_i h_{mi}^{\text{SCF}} = C_m \epsilon_m \quad (2.270)$$



în care :

$$h_{ii}^{\text{SCF}} = h_{ii} + \sum_p P_{pp}(ll/pp) - \frac{1}{2} P_{ii}(ll/ll) \quad (2.271)$$

$$h_{mi}^{\text{SCF}} = h_{mi} - \frac{1}{2} P_{mi}(mm/ll), \quad m \neq l$$

Alte aproximații mai puțin severe ce se fac în cadrul metodei CNDO sînt discutate de Pople și Beveridge [80].

În rezumat, aproximațiile CNDO sînt :

a) înlocuirea matricei de acoperire în ecuațiile Roothaan prin matricea unitate și neglijarea integralelor de acoperire în normalizarea orbitalelor moleculare ;

b) neglijarea acoperirii diferențiale în toate integralele bielectronice, așa încît :

$$(ml/pq) = (mm/pp) \delta_{ml} \delta_{pq}$$

c) reducerea setului de integrale coulombiene rămase la o singură valoare pentru o pereche de atomi,

$$(ll/mm) = \gamma_{AB}$$

dacă  $\chi_i$  aparține atomului A iar  $\chi_m$ , atomului B ;

d) neglijarea acoperirii diferențiale monoatomice în integralele de interacție ce includ corpurile atomice ale celorlalți atomi. Dacă  $V_B$  reprezintă potențialul ce înlocuiește loja corpului atomic B :

$$\langle \chi_i | V_B | \chi_m \rangle = 0, \quad \text{dacă } m \neq l \text{ pentru } \chi_i, \chi_m \in A$$

Mai mult, se va introduce o valoare unică, pentru toate orbitalele  $\chi_i$  asociate cu un anumit atom A :

$$v_{AB} = \langle \chi_i | V_B | \chi_i \rangle$$

e) considerarea tuturor elementelor nediagonale diatomice din matricea hamiltonianului  $h^{\text{core}}$ , ca fiind proporționale cu integralele de acoperire corespunzătoare :

$$h_{mi} = \beta_{AB}^0 S_{mi}, \quad \text{pentru } \chi_m \in A, \chi_i \in B$$

Un calcul CNDO efectiv necesită cunoașterea valorilor pentru integralele de acoperire  $S_{mi}$ , elementele hamiltonianului corpurilor atomice, integralele de repulsie  $\gamma_{AB}$  și parametrii de legătură  $\beta_{AB}$ . S-au propus diferite tipuri de parametrizări ale metodei : CNDO/1 [81], CNDO/2 [82], parametrizarea Jaffé [83] și altele [84]. În cele ce urmează, se va descrie numai parametrizarea CNDO/2 care s-a dovedit plină de succes. Celelalte parametrizări au fost descrise de Pople și Beveridge [80] și de Daudel

și Sandorfy [77]. Orbitalele atomice folosite sînt orbitale de tip Slater (STO), exponenții fiind calculați conform regulilor lui Slater, cu excepția hidrogenului pentru care se folosește valoarea 1,2. Integralele de acoperire  $S_{lm}$  se calculează explicit. Integralele de repulsie  $\gamma_{AB}$  se aproximează conform expresiei :

$$\gamma_{AB} = \int s_A^2(M_a) \frac{e^2}{r_{ab}} s_B^2(M_b) dv_a dv_b \quad (2.272)$$

în care funcția  $s$  reprezintă orbitalele de valență  $s$ .

Integralele  $v_{AB}$  se evaluează din ecuația aproximativă :

$$v_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad (2.273)$$

în care  $Z_B$  reprezintă sarcina corpului atomic B.

Expresia lui  $h_{ii}$  trebuie explicitată :

$$h_{ii} = \left\langle \chi_i \left| -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - V_A - \sum_{B \neq A} V_B \right| \chi_i \right\rangle, \quad \text{pentru } \chi_i \text{ pe A}$$

Folosind ecuația (2.273) :

$$-\left\langle \chi_i \left| \sum_{B \neq A} V_B \right| \chi_i \right\rangle = -\sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB}$$

Parametrul rămas :

$$U_{ii} = \left\langle \chi_i \left| -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \Delta - V_A \right| \chi_i \right\rangle, \quad \text{pentru } \chi_i \text{ pe A}$$

este corelat cu electronegativitățile Mulliken prin ecuația aproximativă :

$$U_{ii} = -\frac{1}{2} (I_i + A_i) - \left( Z_A - \frac{1}{2} \right) \gamma_{AA} \quad (2.274)$$

în care  $I_i$  reprezintă energia de ionizare asociată cu orbitalul  $\chi_i$  (teorema lui Koopmans) iar  $A_i$  afinitatea pentru electron. În tabelul 2.9 sînt date valorile adoptate pentru  $I_i + A_i$ .

Tabelul 2.9

Valorile  $-\frac{1}{2} \cdot (I + A)$  (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\frac{1}{2} (I_s + A_s)$	7,176	3,106	5,946	9,594	14,051	19,316	25,390	32,272
$-\frac{1}{2} (I_p + A_p)$		1,258	2,563	4,001	5,572	7,275	9,111	11,080

Parametrii  $\beta_{AB}^0$  sînt total empirici și sînt dați de ecuația :

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2}(\beta_A^0 + \beta_B^0)$$

Parametrii  $\beta_P^0$  sînt dați în tabelul 2.10. Parametrizarea CNDO/2 se datorește lui Pople și Segal [81] și a fost extinsă la elementele perioadei a treia de Santry și Segal [85].

Tabelul 2.10

Valorile  $\beta_P^0$  (eV)

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
$-\beta_P^0$	9	9	13	17	21	25	31	39

Se vede ușor că, luînd în considerație toate aceste aproximații, ecuația (2.271) devine :

$$h_{il}^{SCF} = -\frac{1}{2} \cdot (I_i + A_i) - \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2} (P_{ii} - 1)] \gamma_{AA} \quad (2.275)$$

și

$$h_{im}^{SCF} = \beta_{AB}^0 S_{im} - \frac{1}{2} P_{im} \gamma_{AB}$$

Se înțelege că orbitalul  $\chi_i$  aparține atomului A iar orbitalul  $\chi_m$ , atomului B. Mai mult, se introduce și următoarele notații :

$$P_{BB} = \sum_{i \in B} P_{ii} \quad (2.276)$$

Au fost sugerate, de asemenea, și aproximații mai puțin severe : neglijarea intermediară a acoperirii diferențiale (INDO) [86] și neglijarea acoperirii diferențiale diatomice (NDDO) [87], care nu vor fi discutate aici. Programe scrise pentru diverse computere au fost folosite pentru a calcula orbitalele moleculare prin NDDO și INDO. Citeva dintre aceste aproximații au fost prezentate de Pople și Beveridge [80].

Pentru a arăta utilitatea diferitelor aproximații descrise în acest paragraf, ar fi cel mai bine să se prezinte diferite aplicații. Se știe că prin minimizarea energiei totale în raport cu distanțele internucleare se obține

cea mai stabilă conformație nucleară. Tabelul 2.11 face posibilă compararea rezultatelor experimentale cu cele calculate. Nu este nici un dubiu asupra concordanței pe deplin satisfăcătoare între experiment și teorie.

Tabelul 2.11  
Conformații nucleare

Molecula	Lungimea de echilibru a legăturii (Å)			Unghiul	
	CNDO	INDO	exp.	CNDO	exp.
H <sub>2</sub>	0,746	0,746	0,742		
Li <sub>2</sub>	2,179	2,134	2,672		
O <sub>2</sub>	1,095	1,100	1,123		
CN	1,169	1,174	1,172		
H <sub>2</sub> O				107	104,45
CO <sub>2</sub>				180	180
O <sub>3</sub>				114	116,8
OF <sub>2</sub>				99,2	103,8
				CNDO	INDO
NH <sub>3</sub>				106,7	109,7
BH <sub>3</sub>				120	120

Am văzut în paragraful 2.2.4 că, neglijind acoperirea, mărimea  $|C_{JP}|^2$  reprezintă fracțiunea de sarcină electronică pe care orbitalul  $\varphi_j$  o aduce în regiunea atomică  $P$ . Deoarece în acest paragraf s-a considerat aproximația ZDO, vom folosi acest rezultat și vom spune că  $P_{BB}$  reprezintă sarcina electronică pe care toate orbitalele de valență o aduc atomului B. De aceea, sarcina netă  $\Delta q_A$  a fiecărui atom A va fi :

$$\Delta q_A = -Z_A - P_{AA} \quad (2.277)$$

în care  $Z_A$  este, ca întotdeauna, sarcina lojei corpului atomic A. În figura 2.2 se prezintă distribuția anumitor sarcini atomice. Se vede că în hidro-

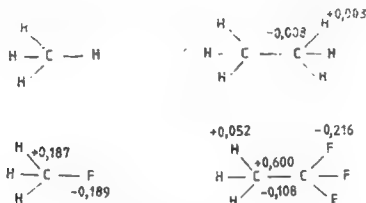


Fig. 2.2. — Distribuția de sarcină în câteva molecule saturate.

carburile saturate, atomii de hidrogen sînt slab pozitiviți, în timp ce în compusul substituit cu fluor apare un efect inductiv marcant.

Aceste distribuții de sarcină trebuie privite cu încredere deoarece funcțiile de undă CNDO și INDO conduc la momente de dipol concordante cu datele experimentale (tabelul 2.12).

Tabelul 2.12  
Momente de dipol teoretice și experimentale

Molecula	Momentul de dipol (D)		
	CNDO	INDO	exp.
LiH	-6,16	-6,20	-5,88
CH	1,87	1,69	1,46
LiF	7,90	7,86	6,6
NH <sub>3</sub>	1,97		1,468
NCN	2,48		2,98
Nitrobenzen	5,33		4,28
Fluorură de formil	38,2		41

Pentru o moleculă nepolară, diferitele sarcini nete ce apar în ecuațiile (2.275) sînt mici și dacă se neglijează :

$$h_{ii}^{\text{SCF}} = -\frac{1}{2} (I_i + A_i) \quad (2.278)$$

Această ecuație explică succesul metodei Hoffmann [88], denumită obișnuit metoda Hückel extinsă (EH) sau Hückel generalizată. În această metodă, elementele de matrice ale operatorului  $h_{ii}^{\text{SCF}}$  sînt considerate aproximativ egale cu potențialele de ionizare ale stărilor de valență corespunzătoare. Mai mult, elementele  $h_{im}^{\text{SCF}}$  se scriu sub forma :

$$h_{im}^{\text{SCF}} = 0,5 K (h_{ii}^{\text{SCF}} + h_{mm}^{\text{SCF}}) S_{im} \quad (2.279)$$

în care  $K$  se alege de obicei 1,75 pentru a conduce la o concordanță optimă pentru cel mai mare număr posibil de valori experimentale. Ecuațiile Roothaan devin :

$$c_{im}(I_i - \varepsilon_k) + \sum_{l \neq m} C_{il} [0,87(I_l + I_m) - \varepsilon_k S_{lm}] = 0, \\ \text{pentru } m=1,2, \dots, n \quad (2.280)$$

Pentru rezolvarea acestor ecuații nu mai este necesar procedeul iterativ deoarece coeficienții  $C_{il}$  nu mai depind de necunoscute.

Un program de calcul rapid permite aplicarea acestei metode la o „bogație” de molecule, considerînd toți electronii de valență. Energia totală se obține ca și în modelul simplu al electronului independent, ca o sumă a energiilor orbitalelor incluse. După cum a spus Hoffmann, „Un calcul Hückel de acest tip, efectuat ca o funcție de distanța internucleară,

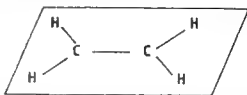
dă naștere unei curbe de potențial care are un minim, nu departe de geometria corectă a moleculei, determinată experimental". Energiile de legătură sînt în concordanță mai puțin satisfăcătoare cu valorile experimentale și modulul sarcinilor atomice nete este în general prea mare. S-a propus de asemenea și o metodă Hückel extinsă iterativă pentru care se găsește detalii în cartea lui Daudel și Sandorfy [77].

Tipul de parametrizare discutat în acest paragraf poate fi introdus și în cadrul interacției configuraționale, fiind propus un procedeu CNDO CI. Metoda PCILO, discutată la sfîrșitul paragrafului 2.2.3, poate fi de asemenea folosită cu acest tip de parametrizare. Astfel, metoda CNDO PCILO s-a dovedit eficientă în precizarea conformației nucleare a moleculelor. Pullman [89] a utilizat-o cu succes pentru calculul conformației nucleare a aminoacizilor, nucleozidelor și nucleotidelor, polipeptidelor, polizaharidelor și altor biomolecule.

### 2.2.6. Calcule semiempirice : separarea $\pi$ , $\sigma$ , „piologie”, aproximația Pariser-Parr

Să considerăm molecula de etilenă. Conformația nucleară a stării fundamentale este plană (figura 2.3). O bază minimă de orbitale atomice este alcătuită din  $h_1, h_2, h_3, h_4, 1s_1, 2s_1, 2p_{1x}, 2p_{1y}, 2p_{1z}, 1s_2, 2s_2, 2p_{2x}, 2p_{2y}, 2p_{2z}$ , în care  $h$  reprezintă orbitalele  $1s$  asociate cu atomii de hidrogen iar celelalte notații sînt evidente. Axele de coordonate sînt prezentate în figură. Se vede ușor că, cu excepția orbitalelor  $2p_z$ , toate orbitalele ato-

Fig. 2.3. — Geometria moleculei de etilenă.



mice sînt *simetrice* față de planul nucleelor. Pe de altă parte, orbitalele  $2p_z$  sînt *antisimetrice* față de acest plan deoarece  $\cos\theta$  este pozitiv deasupra planului și negativ dedesubtul lui. De aceea, se pot considera două clase de orbitale moleculare LCAO : combinații lineare ale orbitalelor atomice simetrice, numite *orbitale*  $\sigma$ , și combinații lineare ale orbitalelor atomice antisimetrice, numite *orbitale*  $\pi$ . Orbitalele  $\sigma$  și  $\pi$  aparțin la două reprezentări lineare ireductibile diferite ale grupului de simetrie determinat de conformația nucleară ( $D_{2h}$ ).

Roothaan a arătat [90] că la rezolvarea sistemului de ecuații, dacă la o anumită iterație se pornește de la orbitale  $\pi$  și  $\sigma$ , la sfîrșitul calculelor se vor obține tot orbitale  $\pi$  și  $\sigma$ . Cu alte cuvinte, procedeele iterative nu amestecă niciodată orbitalele  $\pi$  și  $\sigma$ . Aceasta reprezintă *separarea*  $\pi$ ,  $\sigma$ , baza principală a „piologiei”, chimia cuantică a electronilor  $\pi$ !

Dacă se rezolvă ecuațiile Roothaan pornind de la orbitalele  $\pi$  și  $\sigma$ , se arată că starea fundamentală poate fi reprezentată de șapte orbitale  $\sigma$  și de un orbital  $\pi$ , fiecare dublu ocupat :

$$\Psi = \det \varphi_{\sigma 1} \bar{\varphi}_{\sigma 1} \varphi_{\sigma 2} \bar{\varphi}_{\sigma 2} \varphi_{\sigma 3} \bar{\varphi}_{\sigma 3} \varphi_{\sigma 4} \bar{\varphi}_{\sigma 4} \varphi_{\sigma 5} \bar{\varphi}_{\sigma 5} \varphi_{\sigma 6} \bar{\varphi}_{\sigma 6} \varphi_{\pi} \bar{\varphi}_{\pi} \quad (2.281)$$

Orbitalul  $\pi$  corespunde valorii celei mai mari a energiei  $\epsilon$ . Trebuie înțeleasă cauza acestui fapt. Fie  $t_c, t_1, t_2$  hibridii trigonali asociați cu  $C_1$  și dirijați către  $C_2, H_1$  și  $H_2$ , și, respectiv  $t'_c, t'_3$  și  $t'_4$  hibridii asociați cu  $C_2$  și dirijați către  $C_1, H_3$  și  $H_4$ .

Se introduc următoarele orbitale (numite *echivalente* deoarece se transformă între ele la aplicarea unei operații de simetrie a grupului):

$$1s_1, 1s_2$$

$$\chi_1 = \lambda h_1 + \mu t_1 \qquad \chi'_1 = \lambda' h_1 - \mu' t'_1$$

$$\chi_2 = \lambda h_2 + \mu t_2 \qquad \chi'_2 = \lambda' h_2 - \mu' t'_2$$

$$\chi_3 = \lambda h_3 + \mu t_3 \qquad \chi'_3 = \lambda' h_3 - \mu' t'_3$$

$$\chi_4 = \lambda h_4 + \mu t_4 \qquad \chi'_4 = \lambda' h_4 - \mu' t'_4$$

$$l = N_o(t_c + t'_c) \qquad l^* = N_{o^*}(t_c - t'_c)$$

$$\pi = N_\pi(2p_{1z} + 2p_{2z}) \qquad \pi^* = N_{\pi^*}(2p_{1z} - 2p_{2z})$$

și din ele se formează orbitalele de simetrie (orbitale care se transformă după diferite reprezentări ireductibile ale grupului de simetrie  $D_{2f}$ ):

$$\varphi_1 = K(1s_1 + 1s_2)$$

$$\varphi_2 = K'(1s_1 - 1s_2)$$

$$\varphi_3 = a(\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \chi_4)$$

$$\varphi_4 = b(\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 - \chi_4)$$

$$\varphi_5 = c(\chi_1 - \chi_2 - \chi_3 + \chi_4)$$

$$\varphi_6 = d(\chi_1 - \chi_2 + \chi_3 - \chi_4)$$

$$\varphi_{11} = a'(\chi'_1 + \chi'_2 + \chi'_3 + \chi'_4)$$

$$\varphi_{12} = b'(\chi'_1 + \chi'_2 - \chi'_3 - \chi'_4)$$

$$\varphi_{13} = c'(\chi'_1 - \chi'_2 - \chi'_3 + \chi'_4)$$

$$\varphi_{14} = d'(\chi'_1 - \chi'_2 + \chi'_3 - \chi'_4)$$

$$\varphi_7 = l$$

$$\varphi_{10} = l^*$$

$$\varphi_8 = \pi$$

$$\varphi_9 = \pi^*$$

Toți factorii de normare introduși se presupun pozitivi.

Să notăm cu  $S_x, S_y, S_z, A_x, A_y, A_z$  orbitalele simetrice sau antisimetrice în raport cu axele  $Ox, Oy$  sau, respectiv, planul moleculei. Vor apărea șase tipuri de orbitale de simetrie:

$\varphi_1, \varphi_3, \varphi_7, \varphi_{11}$	sînt	$S_x, S_y, S_z$
$\varphi_2, \varphi_4, \varphi_{10}, \varphi_{12}$	sînt	$A_x, A_y, S_z$
$\varphi_5, \varphi_{13}$	sînt	$A_x, S_y, S_z$
$\varphi_6, \varphi_{14}$	sînt	$A_x, A_y, S_z$
$\varphi_8$	este	$S_x, S_y, A_z$
$\varphi_9$	este	$S_x, A_y, A_z$

Fiecare clasă de orbitale formează o bază pentru o reprezentare ireductibilă lineară a grupului punctual  $D_{2h}$ . Generalizînd cele spuse pentru orbitalele  $\pi$  și  $\sigma$  este de așteptat că se poate conduce calculul soluțiilor cîmpului selfconsistent în așa fel, încît să se evite amestecul diferitelor clase de orbitale, ceea ce este adevărat.

Pentru a trece mai departe, trebuie folosite două reguli. Prima regulă se bazează pe diferențierea între *orbitale liante și antiliante*. Un orbital se consideră liant dacă favorizează prezența electronilor între corpuri atomice adiacente și antiliant în caz opus. Să considerăm un orbital echivalent de tip  $\pi$ , orbitalii  $2p_{1z}$  și  $2p_{2z}$  avînd părțile pozitive deasupra planului și cele negative sub planul moleculei. Acoperirea lor creează o creștere a modului orbitalului  $\pi$  între corpurile atomice; *acest orbital  $\pi$  este un orbital liant*. În cazul orbitalului  $\pi^*$  situația este inversată deoarece acoperirea apare între  $2p_{1z}$  și  $-2p_{2z}$ ;  $\pi^*$  *este un orbital antiliant*. Este ușor de observat că, în șirul de orbitale echivalente, prima coloană corespunde orbitalelor liante iar cea de-a doua coloană, orbitalelor antiliante. Deoarece regiunea dintre două corpuri atomice adiacente corespunde unei valori relativ scăzute a energiei potențiale, *prezența unui orbital liant într-un orbital molecular reprezintă un factor stabilizator*, adică micșorează energia asociată cu acest orbital. Aceasta este prima regulă. Ca o consecință a acestei reguli, putem anticipa că  $\varphi_3, \varphi_4, \varphi_5, \varphi_6$  sînt mai „stabile” decît  $\varphi_{11}, \varphi_{12}, \varphi_{13}, \varphi_{14}$ , că  $\varphi_7$  este mai stabil decît  $\varphi_{10}$ , iar  $\varphi_8$  mai stabil decît  $\varphi_9$ .

A doua regulă afirmă că orbitalele cu energii foarte diferite prezintă un grad de amestecare redus.  $\varphi_1$  și  $\varphi_2$  conțin o contribuție importantă de orbitale  $1s$  și de aceea au energii foarte coborîte în raport cu celelalte orbitale de simetrie.  $\varphi_2$  este din punct de vedere teoretic antiliant, dar deoarece acoperirea celor două orbitale  $1s$  este neglijabilă, va avea aproximativ aceeași energie cu  $\varphi_1$ . De aceea,  $\varphi_1$  nu se va amesteca foarte mult cu alte orbitale din prima clasă. Mai mult, nici  $\varphi_{11}$  nu se va amesteca foarte mult cu orbitalele din această clasă, deși din motive opuse. Prima clasă va conduce la următoarele orbitale moleculare:

$$\varphi_{\sigma 1} \approx \varphi_1$$

$$\varphi_{\sigma 3} = l\varphi_3 + m\varphi_7$$

$$\varphi_{\sigma 7} = l'\varphi_3 + m'\varphi_7$$

$$\varphi_{\sigma 11} \approx \varphi_{11}$$



O discuție similară arată că :

$$\varphi_{\sigma 2} \approx \varphi_2$$

$$\varphi_{\sigma 4} \approx \varphi_4$$

$$\varphi_{\sigma 10} = n \varphi_{10} + \sigma \varphi_{12}$$

$$\varphi_{\sigma 12} = n' \varphi_{10} + \sigma' \varphi_{12}$$

$$\varphi_{\sigma 5} \approx \varphi_5$$

$$\varphi_{\sigma 13} \approx \varphi_{13}$$

$$\varphi_{\sigma 6} \approx \varphi_6$$

$$\varphi_{\sigma 14} \approx \varphi_{14}$$

$$\varphi_{\pi 8} = \varphi_8 = \pi$$

$$\varphi_{\pi 9} = \varphi_9 = \pi^*$$

Din toate aceste orbitale  $\varphi_{\sigma 1}$  și  $\varphi_{\sigma 2}$  vor fi asociate cu energia cea mai joasă. Grupul  $\varphi_{\sigma 3}$ ,  $\varphi_{\sigma 4}$ ,  $\varphi_{\sigma 5}$ ,  $\varphi_{\sigma 6}$ ,  $\varphi_{\sigma 7}$  și  $\varphi_{\sigma 8}$  va avea energii mai mari, dar succesiunea lor energetică nu poate fi prevăzută fără o analiză mai în adâncime. Toate celelalte orbitale moleculare sînt în principal antiliante și vor încheia lista orbitalilor clasificate în ordinea crescîndă a energiei.

Calculul arată că acoperirea între  $2p_{1z}$  și  $2p_{2z}$  este mai mică decît aceea între  $t_c$  și  $t'_c$  sau între  $h_i$  și  $t_i$ . Aceasta explică de ce, în final, ordinea orbitalilor moleculare este :

$$(\varphi_{\sigma 1}, \varphi_{\sigma 2}), (\varphi_{\sigma 3}, \varphi_{\sigma 4}, \varphi_{\sigma 5}, \varphi_{\sigma 6}, \varphi_{\sigma 7}), \varphi_{\pi 8}, \varphi_{\pi 9} (\varphi_{\sigma 10}, \varphi_{\sigma 11}, \varphi_{\sigma 12}, \varphi_{\sigma 13}, \varphi_{\sigma 14})$$

Se înțelege acum de ce starea fundamentală a etilenei este convenabil reprezentată de funcția (2.281). Putem anticipa că, configurația  $(\varphi_{\sigma 1})^2(\varphi_{\sigma 2})^2(\varphi_{\sigma 3})^2 \dots (\varphi_{\sigma 7})^2 \varphi_{\pi 8}$  va reprezenta starea fundamentală a ionului pozitiv de etilenă și configurațiile :

$$(\varphi_{\sigma 1})^2 \dots (\varphi_{\sigma 7})^2 \varphi_{\pi 8} \varphi_{\pi 9}$$

$$(\varphi_{\sigma 1})^2 \dots (\varphi_{\sigma 7})^2 (\varphi_{\pi 9})^2$$

vor reprezenta primele stări excitate ale acestei molecule.

Se vede astfel că reorganizarea structurii electronice a etilenei sub acțiunea ionizării sau excitării cu radiație este în principal determinată de modificarea părții orbitale a funcției de undă, atîta timp cît modificările de energie sînt mici. Aceasta stă la baza „piologiei” care folosește aproximația că în cazul unor astfel de modificări ale energiei, partea  $\sigma$  din funcția de undă nu se modifică. Importanța piologiei rezidă în aceea că tot ce s-a

spus pentru etilenă poate fi generalizat pentru multe molecule plane sau cvasiplane sau pentru regiuni plane din molecule, numărul orbitalelor  $\pi$  incluse depinzând de mărimea sistemului electronic considerat.

Pentru a continua discuția cu privire la etilenă, se poate afirma că partea :

$$h + \sum_{j=1}^{j=7} (2J_j - K_j)$$

din operatorul  $h^{\text{SCF}}$  rămâne aceeași pentru starea fundamentală a etilenei, pentru starea fundamentală a ionului pozitiv de etilenă și pentru primele stări excitate de etilenă. În consecință, această parte a operatorului se numește *operatorul corpului atomic* și se notează :

$$h^c = h + \sum_{j=1}^{j=7} (2J_j - K_j) \dots \quad (2.282)$$

Goeppert-Mayer și Sklar [91] au propus o aproximație interesantă pentru acest operator. Efectul atomilor de hidrogen este neglijat, deoarece ei se găsesc departe față de regiunea  $\pi$ . Restul corpului atomic este înlocuit cu un câmp coulombian produs de o distribuție de sarcină egală cu diferența între distribuția celor doi atomi de carbon în starea  $^5S$  (simetrie sferică) și cea a orbitalelor  $2p_{1z}$  și  $2p_{2z}$ . Operatorul corpului atomic se reduce la :

$$h^c = -\frac{\hbar^2 \Delta}{8\pi^2 m} + u_1^+ + u_2^+ \quad (2.283)$$

în care :

$$u_i^+ = u_i - \int [2p_{iz}(\mathbf{M}_b)]^2 \frac{e^2}{r_{ab}} dv_b \quad (2.284)$$

$u_i$  fiind potențialul coulombian al atomului de carbon în starea  $^5S$ , în punctul  $i$ . Mai mult, este de presupus că, în primă aproximație :

$$\left\langle 2p_{1z} \left| -\frac{\hbar^2 \Delta}{8\pi^2 m} + u_1^+ \right| 2p_{1z} \right\rangle = W_{2p} \quad (2.285)$$

în care  $W_{2p}$  reprezintă energia de ionizare a atomului de carbon în starea  $^5S$ . Cu o astfel de aproximație, un element de matrice de tipul :

$$\langle 2p_{1z} | h^c | 2p_{1z} \rangle$$

se reduce la :

$$\begin{aligned} \langle 2p_{1z} | h^c | 2p_{1z} \rangle &= W_{2p} + \langle 2p_{1z} | u_2^+ | 2p_{1z} \rangle = \\ &= W_{2p} + \langle 2p_{1z} | u_2 | 2p_{1z} \rangle - \int 2p_{2z}^2(\mathbf{M}_b) \frac{e^2}{r_{ab}} 2p_{1z}^2(\mathbf{M}_a) dv_{ab} \end{aligned} \quad (2.286)$$

Pentru a evita calculul diferitelor integrale polienomiale, Pariser și Parr [92] au introdus, la acest nivel, o aproximație ZDO care constă atât din neglijarea acoperirii între orbitalele  $2p_{1z}$  și  $2p_{2z}$ , cât și din neglijarea tuturor integralelor bielectronice ce conțin cel puțin odată un produs de forma  $2p_{2z}(i)2p_{1z}(i)$ .

În final, elementul de matrice  $\langle 2p_{1z} | h' | 2p_{2z} \rangle$  se consideră drept parametru empiric. Valoarea aleasă poate fi aceea care dă concordanța cea mai bună posibilă sau cu rezultatele neempirice, sau cu cele experimentale.

Aproximația Pariser-Parr s-a dovedit folositoare pentru tratarea moleculelor conjugate.

## Bibliografie

1. T. Kato, *Trans. Amer. Math. Soc.*, **70**, No. 2, 212 (1951).
2. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935.
3. R. Daudel, *Adv. Quantum Chemistry*, **1**, 115 (1964).
4. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955).
5. E. M. Corson, *Perturbation Method in the Quantum Mechanics of n-electron Systems*, H. Fier, New York, 1951.
6. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry*, Wiley-Interscience, 1959.
7. F. A. Matsen, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3282 (1964); J. I. Musher, *Journal de Physique*, **31**, C4-51 (1970).
8. J. F. Gouyet, *Phys. Rev. A*, **2**, 139, 1286 (1970).
9. M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927); M. Born, *Gott. Nachr. Math. Phys.*, **K1**, 1 (1951).
10. R. Daudel, S. Bratoz, *Cahier de Physique*, **75**, **76**, 39 (1956); W. D. Hobey, A. D. McLachlan, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1965 (1960); R. Lefebvre, M. Garcia-Sucre, *Int. J. Quantum Chem.*, **15**, 339 (1967).
11. C. Eckart, *Phys. Rev.*, **36**, 878 (1930).
12. W. E. Duncanson, C. A. Coulson, *Proc. Roy. Soc., Edinburgh*, **62**, 37 (1944), *Nature*, **164**, 1003 (1949).
13. J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
14. R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3619 (1964).
15. D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 111, 426 (1928), **25**, 225, 310 (1929).
16. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955).
17. R. Lefebvre, Y. G. Smeyers, *Int. J. Quantum Chemistry*, **1**, 403 (1967).
18. Y. G. Smeyers, *Annales de Physique*, **67**, 17 (1971).
19. L. Pauling, *Chem. Rev.*, **5**, 173 (1928).
20. B. N. Finkelstein, G. E. Horowitz, *Z. f. Phys.*, **48**, 118 (1928).
21. B. N. Dickenson, *J. Chem. Phys.*, **1**, 317 (1933).
22. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
23. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry*, Wiley-Interscience, 1959, p. 552.
24. W. G. Richards, J. A. Horsley, *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Clarendon Press, Oxford, 1970; W. G. Richards, T. E. H. Walker, R. K. H. Hinkley, *A Bibliography of Ab Initio Molecular Wave Functions*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
25. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc., A* **200**, 542 (1950).
26. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); A. Veillard, *Theor. Chim. Acta*, **12**, 405 (1968); H. Basch, J. Hornback, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1511 (1969).
27. E. Clementi, D. R. Davis, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2593 (1966).
28. J. A. Pople, in *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 17.
29. D. Neumann, J. W. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2056 (1968).
30. E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5229 (1969).
31. C. W. Kern, R. L. Matcha, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2081 (1968).
32. G. P. Arrighini, M. Maestro, R. Moccia, *Symp. Faraday Soc.*, **2**, 45 (1968).

33. A. C. Hopkinson, N. K. Holbrook, K. Yates, I. G. Czizmadia, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3796 (1968).
34. K. J. Miller, S. R. Miekzarrek, M. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **51**, 26 (1969).
35. J. Andriesson, *Chem. Phys. Letters*, **3**, 257 (1969).
36. A. Veillard, R. Daudel, *La Nature et les Propriétés des Liaisons de Coordination*, CNRS, 1974, p. 23.
37. A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman and Co., 1963.
38. W. F. Palke, W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2384 (1966).
39. T. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
40. W. L. Richards, J. A. Horsley, *Ab Initio Molecular Orbital Calculations for Chemists*, Clarendon Press, Oxford, 1970, Chap. 10.
41. A. C. Wahl, *J. Chem. Phys.*, **41**, 2600 (1964).
42. J. K. L. McDonald, *Phys. Rev.*, **43**, 830 (1933).
43. J. Das, A. C. Wahl, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 440 și alte referințe citate (1970); B. Lévy *Chem. Phys. Letters*, **18**, 9 (1973).
44. J. T. Schaeffer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley, 1972.
45. P. O. Lowdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
46. S. Flügstrom, H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624 (1963).
47. C. J. Bender, E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2675 (1966).
48. B. Huron, J. P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973).
49. C. Shannon, Prediction and entropy of printed English, *Bell System Technical Journal*, **36**, 50 (1951).
50. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2615 (1953).
51. R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique*, Gauthier Villars, 1950 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, Oxford).
52. H. Brion, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **237**, 457 (1953).
53. C. E. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 457 (1963).
54. J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960).
55. M. A. Robb, N. J. Haines, I. G. Czizmadia, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 42 (1973).
56. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, 1973.
57. R. Daudel, A. Veillard, *Nature et Propriétés des Liaisons de Coordination*, CNRS, 1970, p. 21.
58. C. Aslangul, A. Veillard, R. Daudel, F. Gallais, *Theor. Chim. Acta*, **23**, 211 (1971).
59. R. Daudel, *Les Fondements de la Chimie Théorique*, Gauthier Villars, Paris, 1953 (English ed., *The Fundamentals of Theoretical Chemistry*, Pergamon, Oxford).
60. E. Ludeña, V. Amzel, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5923 (1970).
61. F. Bopp, *Z. Phys.*, **156**, 348 (1959).
62. R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 103 (1963).
63. K. Miller, K. Ruedenberg, Communication at the Sanibel Meeting, 1967.
64. J. M. Leclercq, Thèse de 3ème Cycle, Sorbonne, 1966.
65. B. Ahlrichs, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta*, **10**, 337 (1968), *Chem. Phys. Lett.*, **1**, 671 (1969).
66. M. Klessinger, R. McWeeny, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3343 (1965).
67. A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707 (1967), *J. Chem. Phys.*, **47**, 3714 (1967), *J. Phys. Chem.*, **72**, 1289 (1968).
68. J. C. Barthelat, Ph. Durand, *Theoretica Chim. Acta*, **27**, 109 (1972).
69. R. McWeeny, *Proc. Roy. Soc.*, **A253**, 242 (1959), *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 175 (1960).
70. P. Claverie, S. Diner, J. P. Malrieu, *Int. J. Quantum Chem.*, **1**, 751 (1967); S. Diner, J. P. Malrieu, P. Claverie, *Theoret. Chim. Acta*, **13**, 1 (1969); S. Claverie, J. P. Malrieu, F. Jordan, M. Gilbert, *Theoret. Chim. Acta*, **15**, 160 (1969); F. Jordan, M. Gilbert, J. P. Malrieu, U. Pincelli, *Theoret. Chim. Acta*, **15**, 211 (1969).
71. C. Aslangul et al., *Adv. Quantum Chem.*, **6**, 93 (1972).
72. J. C. Slater, *Adv. Quantum Chemistry*, **6**, 1 (1972).
73. G. G. Hall, *Proc. Phys. Soc.*, **A205**, 541 (1951).
74. J. Lennard Jones, G. G. Hall, *Trans. Far. Soc.*, **48**, 581 (1952).
75. R. D. Brown, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2615 (1953).
76. C. Sandoz, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **238**, 93 (1951); C. Sandoz, *Canadian J. Chem.*, **33**, 1337 (1955).

77. R. Daudel, C. Sandorfy, *Semiempirical Wave-Mechanical Calculations on Polyatomic Molecules*, Yale University Press, 1971.
78. G. Del Ré, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 4031 (1958), *Electronic Aspects of Biochemistry*, Academic Press, New York, 1964, p. 221.
79. R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20**, 239 (1952).
80. J. Pople, D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, 1970.
81. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 8136 (1965).
82. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
83. J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807 (1968).
84. H. Fischer, H. Kollmar, *Theoret. Chimica Acta*, **13**, 213 (1969).
85. D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
86. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
87. J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 8125 (1965).
88. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1397 (1963).
89. B. Pullman, in *Aspect de la Chimie Quantique Contemporaine*, CNRS, 1971, p. 261.
90. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 80 (1951).
91. H. Goepfert-Mayer, A. L. Sklar, *J. Chem. Phys.*, **6**, 645 (1938).
92. R. Pariser, R. Parr, *J. Chem. Phys.*, **21**, 466, 767 (1953).

## O primă privire asupra structurii electronice a moleculelor

### 3.1. Densitatea electronică și partiția Bader

#### 3.1.1. Densitatea electronică în atomi și molecule

Densitatea electronică în punctul  $M$  într-un atom sau o moleculă este dată de produsul sarcinii electrice  $e$  cu densitatea de probabilitate de a găsi un electron în punctul  $M$ . Densitatea  $\rho(M)$  este, evident, suma densității de probabilitate  $\rho^+(M)$  de a găsi în punctul  $M$  un electron cu spinul  $\frac{1}{2}\hbar/2\pi$ , cu densitatea de probabilitate  $\rho^-(M)$  de a găsi un electron cu spinul  $-\frac{1}{2}\hbar/2\pi$ .

Dacă  $\Psi(M_a, \omega_a, M_b, \omega_b, \dots, M_n, \omega_n)$  reprezintă funcția de undă electronică asociată unui atom sau unei molecule, se vede ușor că :

$$\begin{aligned} \rho^+(M) = & \sum_i \int dv_a d\omega_a \dots \int dv_{i-1} d\omega_{i-1} \int dv_{i+1} d\omega_{i+1} \dots \int dv_n d\omega_n \times \\ & \times \Psi^*(M_a, \omega_a, \dots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, +\frac{1}{2}\hbar/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \dots, M_n, \omega_n) \times \\ & \times \Psi(M_a, \omega_a, \dots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, +\frac{1}{2}\hbar/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \dots, M_n, \omega_n) \end{aligned}$$

și

$$\begin{aligned} \rho^-(M) = & \sum_i \int dv_a d\omega_a \dots \int dv_{i-1} d\omega_{i-1} \int dv_{i+1} d\omega_{i+1} \dots \int dv_n d\omega_n \times \\ & \times \Psi^*(M_a, \omega_a, \dots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, -\frac{1}{2}\hbar/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \dots, M_n, \omega_n) \times \\ & \times \Psi(M_a, \omega_a, \dots, M_{i-1}, \omega_{i-1}, M, -\frac{1}{2}\hbar/2\pi, M_{i+1}, \omega_{i+1}, \dots, M_n, \omega_n) \end{aligned}$$

Deoarece funcția de undă  $\Psi$  este antisimetrică în raport cu permutarea coordonatelor spațiale și de spin asociate cu doi electroni, fiecare electron dă aceeași contribuție la densitatea unui punct dat. De aceea,  $\Sigma_i$  poate fi înlocuită prin  $n$  (numărul de electroni), o serie de integrale fiind identice.

În figura 3.1. sînt prezentate diagramele de contur ale densității electronice pentru molecule diatomice homonucleare [1.2], calculate folo-

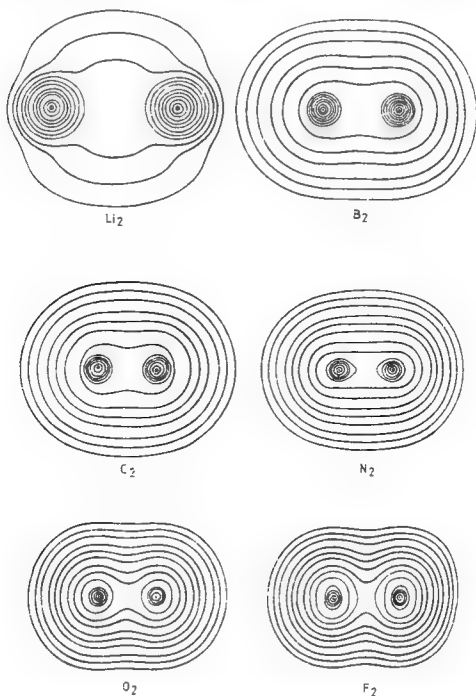


Fig. 3.1. — Densitatea electronică în câteva molecule mici. Reprodus după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke, Irwin & Co Limited.

sind o funcție SCF. Curbele de densitate corespund la valori crescînde ale densității, de la cele exterioare către cele interioare. Valorile densităților sînt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1

Densitatea electronică a diferitelor contururi, numerotate de la exterior către interior

Nr. contur	Valoarea densității (u.a.)	Nr. contur	Valoarea densității (u.a.)
1	0,002	8	0,4
2	0,004	9	0,8
3	0,008	10	2
4	0,02	11	4
5	0,04	12	8
6	0,08	13	20
7	0,2		

Figura 3.2 prezintă diagrame similare pentru molecule heteronucleare. În toate cazurile, în regiunea de legătură între nuclee apare o șa. Densitatea prezintă o valoare maximă către fiecare nucleu.

Citeva calcule au fost efectuate cu scopul de a evidenția efectul interacției configuraționale asupra densității electronice într-o moleculă [3].

Efectul interacției configuraționale constă într-un transfer de sarcină de 0,06  $e$  de la oxigen către carbon. Acest efect nu este neglijabil și schimbă semnul momentului de dipol electric. Astfel, momentul de dipol electric al  $\text{CO}$ , calculat folosind o funcție Hartree-Fock, este  $-0,15 \text{ D} (\text{C}^+\text{O}^-)$  și devine  $-0,17 \text{ D} (\text{C}^-\text{O}^-)$  în cazul folosirii unei funcții obținute prin interacție configurațională din funcțiile Hartree-Fock (sau inclus 138 configurații dublu excitate și 62 configurații monoexcitate). Valoarea experimentală obținută din experimente de microunde este de  $-0,12 \text{ D}$ .

### 3.1.2. Funcția diferență a densității electronice în molecule. $\delta(\mathbf{M})$

Funcția diferență de densitate a fost introdusă de Daudel și colaboratori [4]. Diferența de densitate  $\delta(\mathbf{M})$  în punctul  $\mathbf{M}$  al unei molecule este diferența între densitatea reală  $\rho(\mathbf{M})$  și densitatea virtuală  $\rho'(\mathbf{M})$  care ar rezulta din însumarea densităților în atomii liberi :

$$\delta(\mathbf{M}) = \rho(\mathbf{M}) - \rho'(\mathbf{M})$$

De aceea, într-un punct în care  $\delta(\mathbf{M})$  este pozitivă, legătura conduce la o creștere a densității electronice; într-un punct în care  $\delta(\mathbf{M})$  este negativă, legătura conduce la o scădere a densității de electroni. Din această cauză, funcția  $\delta$  se mai numește și funcția densității de legătură; ea arată efectul formării legăturilor asupra distribuției electronice.

Această funcție a fost calculată de mulți autori pentru diferite molecule [5]. În figura 3.3 sînt prezentate citeva rezultate tipice ale unor astfel de calcule. Pentru o moleculă homonucleară ca  $\text{N}_2$ , efectul legăturii este :



a) o creștere a densității electronice în regiunea centrală a moleculei (aceasta corespunde unei creșteri de ordinul a 0,1 e);

b) o creștere a densității electronice în regiunile „perechii neparticipante”;

c) o scădere în vecinătatea fiecărui nucleu.

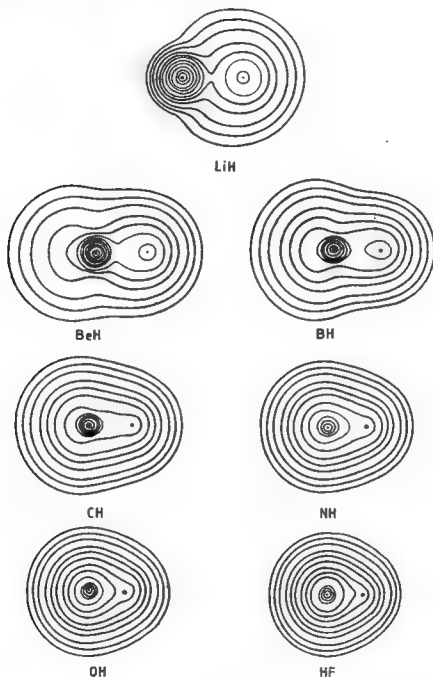


Fig. 3.2. — Diagrame de contur ale densității de sarcină moleculară în hidrurile diatomice de la LiH la HF. Protonul reprezintă nucleul din partea dreaptă a fiecărei diagrame. Reprodusă după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke Irwin & Limited.

Pentru o moleculă heteronucleară ca LiF se observă :

a) o creștere a densității electronice în întreaga regiune a fluorului, cu excepția unui volum mic în jurul nucleului ;

b) o scădere a densității electronice în regiunea litiului, cu excepția unui volum mic nu departe de nucleu. Efectul total arată un transfer de sarcină de la atomul de litiu către regiunea atomului de fluor.

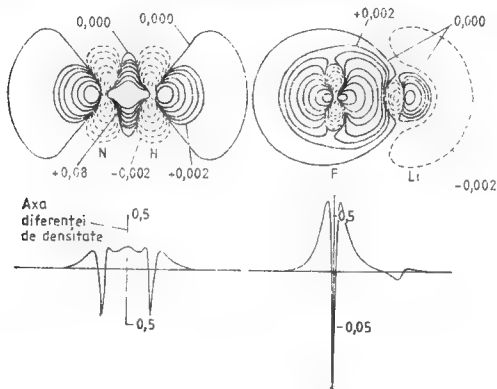


Fig. 3.3. — Funcția diferență de densitate pentru moleculele  $N_2$  și FLi. Reprodusă după Bader [2], cu permisiunea editurii Clarke, Irwin & Co Limited.

Efectul legăturii asupra densității electronice a fost demonstrat experimental prin măsurarea dezintegrării radioactive a anumitor compuși. Efectul tipului de legătură chimică asupra vitezei de dezintegrare a unor nuclee radioactive a fost prevăzut de Daudel [6], în cazul capturii de electroni și a tranzițiilor izomere. Prevederile se bazează pe faptul că dezintegrările radioactive depind de distribuția electronică din vecinătatea nucleelor radioactive. Prevederi asupra capturii de electroni au fost făcute și de Segré [7]. Măsurătorile efectuate în Franța și în Laboratorul Național din Brookhaven au confirmat aceste prevederi. Viteza de dezintegrare a  $^7Be$  s-a găsit mai mare în Be metalic față de BeO și BeF<sub>2</sub>.

Relația între viteza de dezintegrare a unui nucleu radioactiv și structura electronică a moleculei s-a dovedit așa de sensibilă încât măsurătorile de dezintegrare reprezintă acum un procedeu de analiză chimică a cantităților mici de compuși radioactivi [8].

Determinarea funcției  $\delta$  în afara regiunii nucleelor este dificilă. În cristalele moleculare aceasta s-a făcut prin difracție de raze X. Totuși, această metodă necesită și date precise asupra mișcării nucleelor în cristal și de aceea sînt necesare și experimente de difracție de neutroni [9].

Compararea datelor experimentale cu calculele necesită funcții de undă elaborate, deoarece funcția diferență de densitate este foarte sensibilă la calitatea funcției de undă.

Cade [5] a arătat că un set de bază minimal și chiar un set de bază *sp* saturat sînt inadecuate calculului  $\delta(M)$  în regiunile de legătură, fiind necesară adăugarea unor funcții polarizate, de exemplu a orbitalelor *d* în cazul atomilor primei perioade. Mai mult, s-a stabilit că efectul CI este departe de a fi neglijabil.

Figura 3.4 prezintă diferența de densitate teoretică în planul moleculei de acid cianuric obținută în urma unui calcul făcut cu un set de bază

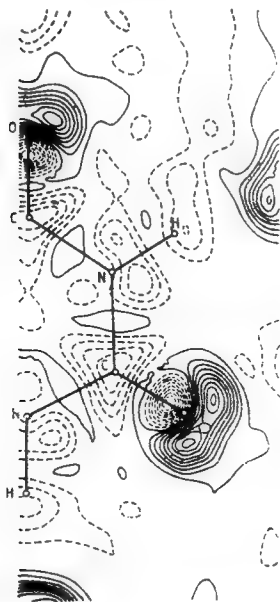


Fig. 3.4. — Funcția diferență de densitate pentru acidul cianuric: valori calculate. Reprodusă după Coppens [9], cu permisiunea editurii Buttersorth și Co.

minimal. Figura 3.5 prezintă diagrama X—X, adică rezultatele experimentale [9]. Se observă că setul de bază minimal subestimează creșterea densității electronice în regiunile de legătură și supraestimează creșterea în regiunile perechii neparticipante.

Figura 3.6 prezintă curbele „diferență de densitate” constantă pentru dimerul de formamidă [10] și analizează efectul legăturii de hidrogen asupra distribuției densității electronice. Efectul principal constă în îndepărtarea electronilor din regiunea intermoleculară. Ca urmare, protonul este dezecranat și legătura NH devine mai polară. Mai apar, de ase-

- oxigen
- azot
- carbon
- hidrogen

Fig. 3.5. — Funcția diferență de densitate pentru acidul cianuric: valori experimentale. Reprodusă după Coppens [9], cu permisiunea editurii Butterworth și Co.

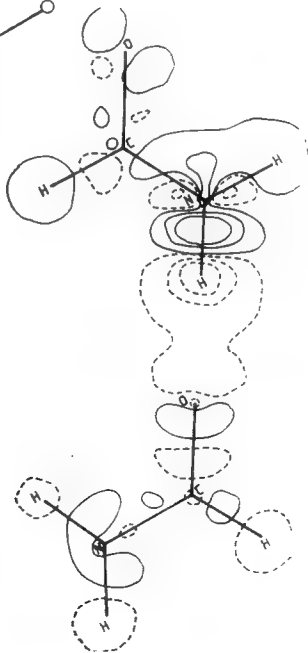
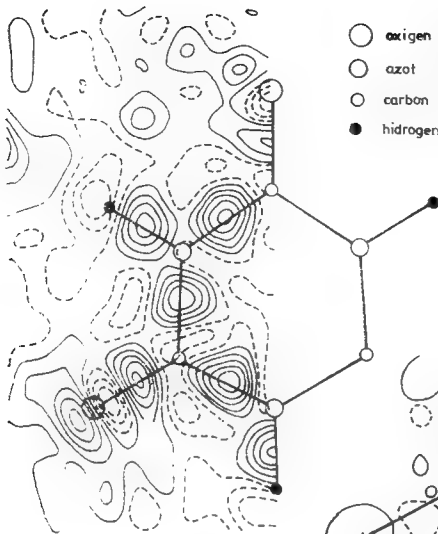


Fig. 3.6. — Funcția diferență de densitate în dimerul moleculei de formamidă. Reprodusă după Pullman [10], cu permisiunea CNRS.

menea, și efecte de delocalizare datorate rearanjării în regiunea periferică a moleculei.

O funcție a diferenței de densitate poate fi introdusă și pentru a reprezenta efectul ionizării sau excitării asupra densității electronice. Ea este dată de diferența între densitatea  $\rho_f(M)$  în stare ionizată sau excitată și densitatea  $\rho_i(M)$  în stare inițială :

$$\delta(M) = \rho_f(M) - \rho_i(M)$$

### 3.1.3. Partiția Bader

Bader a introdus un procedeu de împărțire a moleculei în fragmente, în care este satisfăcută local teoria virialului. Această partiție virială, sau partiție Bader, se bazează pe caracteristicile topologice ale distribuției densității electronice.

O suprafață de separare se definește ca ansamblul direcțiilor tuturor vectorilor gradient  $\nabla\rho(M)$  care pornesc și se termină în puncte staționare ale distribuției de densitate [11], un punct staționar fiind punctul în care  $\nabla\rho(M) = 0$ . Am arătat că, în general, există un punct și în  $\rho(M)$  între fiecare pereche de nuclee legate. Aceasta corespunde unui punct staționar și ansamblul suprafețelor de separare prin astfel de puncte împarte sistemul în fragmente.

Condiția matematică pentru o suprafață de separare constă în existența unui flux zero :

$$\nabla\rho(M) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \forall M \in S$$

în care  $\mathbf{n}$  reprezintă un vector normal pe  $S$ .

S-a demonstrat că un fragment limitat de o suprafață de flux zero are o energie cinetică bine definită și că această energie satisface teorema virialului. Se poate presupune că un astfel de fragment prezintă o anumită autonomie, ceea ce este adevărat. Fragmentele astfel obținute, „viriale”, sînt aproximativ transferabile de la o moleculă la alta.

Linii punctate mărunț din figura 3.7 corespund suprafețelor de separare în BeH și HBeH. Se poate vedea că fragmentele hidrogenilor în HBeH sînt similare cu fragmentul H în BeH. Sarcina electronică totală a fragmentului H în BeH este 1,868. În HBeH sarcina corespunzătoare este 1,861.

## 3.2. Împărțirea în loje, transferabilitatea legăturilor, stereochimia și teoria lui Gillespie

Un alt procedeu de a împărți o moleculă în fragmente este dat de teoria lojelor, analizată anterior. Vom compara acum separarea în loje cu separarea virială [12], ceea ce permite prezentarea unor aspecte noi ale teoriei lojelor.

Să considerăm molecula BH. Această moleculă reprezintă o problemă de 6 electroni, discutată anterior de Daudel și colab. [13]. Figurile 3.8 și 3.9 ilustrează rezultatele căutării celei mai bune lojesferice centrate

pe nucleul de bor în cazul împărțirii sistemului în două loje. Pentru o astfel de împărțire există șapte evenimente electronice.

În figura 3.8 se prezintă variația probabilității  $P_n$  a evenimentului în care  $n$  electroni se vor găsi într-o loje sferică iar ceilalți în restul spațiu-

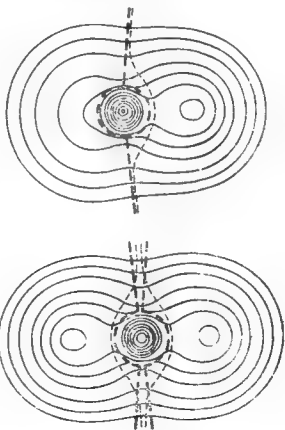


Fig. 3.7. — Partiția virială și în loje pentru moleculele BeH și HBeH.

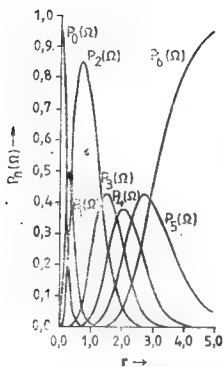


Fig. 3.8. — Probabilitatea de apariție a diferitelor evenimente electronice. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

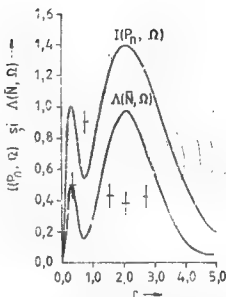


Fig. 3.9. — Partiția în trei loje. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

lui, cu rază  $r$  a lojei sferice. Se observă că numai  $P_2$  atinge o valoare mare corespunzătoare evenimentului determinant. Celelalte probabilități nu ating niciodată o valoare mai mare ca 0,5.

În figura 3.9 se prezintă variația funcției lipsă de informație,  $I$ . Se vede că această funcție prezintă un maxim unic la valoarea  $r = 0,7$ , tocmai la valoarea la care  $P_2$  își atinge maximum (0,85). Loja sferică corespunzătoare este *loja corpului atomic*. În figura 3.9 mai este reprezentată și fluctuația numărului de electroni,  $N$ , în loja centrală. Fluctuația  $\Delta$  este diferența între valoarea medie a pătratului acestui număr,  $\bar{N}^2$  și pătratul valorii medii a lui  $N$ ,  $(\bar{N})^2$ .

Se observă că  $\Delta$  și  $I$  ating valoarea minimă pentru aceeași valoare  $r$ . *Cea mai bună partiție în loje corespunde valorii minime a fluctuației numărului de electroni în loje.*

În continuare, vom căuta o partiție în trei loje, care să includă o împărțire a distribuției electronilor de valență. Se consideră, din nou, loja sferică centrală de rază  $r$ . Restul spațiului se va împărți printr-un con cu unghiul  $\alpha$  centrat pe nucleul B și avînd ca axă linia BH. Figura 3.10 permite compararea partiției Bader cu cea mai bună împărțire în trei loje.

Loja centrală, în cazul partiției în trei loje, are aproximativ aceeași rază ca și în cazul partiției în două loje: unghiul  $\alpha$  este de  $73^\circ$ . Evenimentul determinant corespunde prezenței a doi electroni în fiecare loje. Se poate spune că distribuția electronică de valență este împărțită într-o loje bielectronică de legătură BH și loja unei perechi neparticipante, aceasta fiind mult mai voluminoasă decît loja de legătură. Aceasta este în acord cu unul din postulatele de bază ale teoriei lui Gillespie asupra geometriei moleculare [14] (vezi de asemenea paragraful 2.2.2).

Pe deasupra, se observă și că fragmentul virial BH este foarte asemănător cu loja de legătură BH. De cîte ori apare o astfel de concordanță se poate spune că s-a obținut o partiție „aristică” (de la cuvîntul grecesc  $\alpha\rho\iota\tau\omicron\varsigma$  ce înseamnă cel mai bun) deoarece pentru un astfel de fragment sînt îndeplinite condițiile:

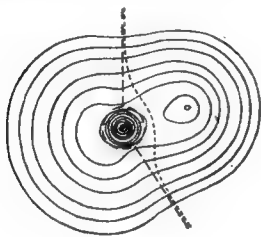


Fig. 3.10. — Partiția virială și în loje pentru molecula de BH. Reprodusă după Daudel și colab. [13].

- a) teorema virialului este satisfăcută,
- b) funcția lipsă de informație prezintă un minim,
- c) fluctuația este minimă,
- d) fragmentul este transferabil de la o moleculă la alta,

e) corelația electronică este maximă în fragment și minimă între două fragmente diferite.

Aceste cinci criterii dau un sens fizic real conceptului de legătură chimică. Ultimul din aceste criterii a fost demonstrat de Bader [12].

În paragraful 2.1.1 s-a stabilit că o corelație între electroni apare dacă densitatea de probabilitate  $P(M_a, M_b)$  de a găsi un electron în punctul  $M_a$  și simultan unul în  $M_b$ , diferă de produsul densităților  $p(M_a) \cdot p(M_b)$  de a găsi un electron în punctul  $M_a$  și celălalt în  $M_b$ .

Astfel, dacă se scrie :

$$P(M_a, M_b) = p(M_a)p(M_b)[1 + f(M_a, M_b)]$$

funcția  $f(M_a, M_b)$  măsoară direct efectul de corelație. Deseori această funcție are valori negative, deoarece corelația reduce probabilitatea de a găsi doi electroni în aceeași regiune mică a spațiului.

Pornind de la această expresie, Bader a putut să arate că fluctuația  $\Lambda$  a numărului de electroni în loja  $\Omega$  este dată de expresia următoare :

$$\Lambda = \bar{N} + \int_{\Omega} p(M_a)p(M_b)f(M_a, M_b) dr_a dr_b$$

De obicei, integrala are o valoare negativă, ce reprezintă „gaura Fermi” a corelației. De aceea, valoarea minimă a fluctuației corespunde valorii maxime a modulusului integralei de corelație. Deoarece lojele bune corespund la valori mici pentru  $\Lambda$ , ele vor corespunde unei corelații puternice în interiorul lojelor. Ca o consecință, corelația între două loje este minimizată.

Se poate da acum o bază profundă teoriei lui Gillespie asupra geometriei moleculare. Să considerăm o moleculă ca amoniacul. Din cele găsite pentru BH se poate anticipa că în jurul nucleului de azot se va găsi o loje — corp atomic — bielectronică. În cadrul evenimentului determinant, 8 electroni vor rămâne în afara acestei loje : patru cu spinul  $+\frac{1}{2} \hbar/2\pi$  și patru cu spinul  $-\frac{1}{2} \hbar/2\pi$ .

Din cele arătate asupra pozițiilor cele mai probabile ale electronilor în atom (paragraful 1.2.5), se poate anticipa că electronii ce au același spin vor tinde să formeze între ei și cu nucleul de azot unghiuri tetraedrice ( $109^\circ 28'$ ). Totuși, în setul cel mai probabil al pozițiilor electronice există de obicei o pereche de electroni cu spin opus la nucleu. De aceea, putem

Fig. 3.11 — Evenimentul electronic determinant pentru molecula  $NH_3$ .



prevedea prezența unei astfel de perechi în vecinătatea fiecărui nucleu de hidrogen. Această situație este descrisă în figura 3.11, în care se vede că cele trei nuclee de hidrogen tind să formeze cu nucleul de azot unghiuri de



$109^{\circ}28'$ . Putem să prevedem pentru molecula de  $\text{NH}_3$  prezența unei loje a perechii neparticipante și trei loje bielectronice  $\text{NH}$  situate în jurul lojei corpului atomic al azotului. Perechea neparticipantă fiind mai voluminoasă ca lojele de legătură se poate prevedea că, de fapt, unghiul  $\text{HNH}$  va fi ceva mai mic ca  $109^{\circ}28'$ . Valoarea experimentală este de  $107^{\circ}$ .

Această analiză sugerează posibilitatea prevederii geometriilor moleculare pe baza următoarelor postulate, larg folosite de Gillespie [14]: dacă într-o partiție bună în loje a unei molecule există numai loje bielectronice de legătură și loje ale perechilor neparticipante, axele lojelor tind să formeze unghiurile maxim posibile. Mai mult, deoarece lojele perechilor neparticipante sînt mai voluminoase, ele vor tinde să înconjoare corpul atomic pe un domeniu maxim posibil. De aceea, lojele perechilor neparticipante vor ocupa acele poziții care le oferă maximum de spațiu.

Din prima regulă putem anticipa că aranjamentul lojelor în jurul lojei corp atomic va depinde în principal de numărul lor:

- a) dacă sînt două loje, aranjamentul va fi liniar,
- b) dacă sînt trei, va fi plan triunghiular,
- c) dacă sînt patru, va fi tetraedric,
- d) dacă sînt cinci va fi o bipiramidă trigonală,
- e) dacă sînt șase va corespunde unui octaedru regulat.

În tabelul 3.2 sînt date exemple de unghiuri de legătură determinate experimental pentru atomi în care loja corp atomic este înconjurată de patru loje bielectronice. Se observă că unghiurile de legătură nu sînt depărtate de unghiul tetraedrului.

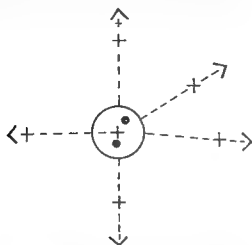


Fig. 3.12. — Structura de bipiramidă trigonală.

Tabelul 3.2

Valorile anumitor unghiuri de legătură

$\text{OH}_2$	$104,5 \pm 0,1^{\circ}$
$\text{NH}_3$	$107,3 \pm 0,2$
$\text{OF}_2$	$103,2 \pm 1$
$\text{OCl}_2$	$110,8 \pm 1$
$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	$111 \pm 3$

Pentru a arăta eficiența celei de-a doua reguli să considerăm cazul a cinci loje bielectronice ce înconjoară un corp atomic central (fig. 3.12). Lojele vor fi dispuse după un aranjament bipiramidal. Este ușor de văzut că, pentru un astfel de aranjament, există mai mult spațiu între pozițiile ecuatoriale decît între cele axiale: o pereche de electroni într-o poziție ecuatorială are numai două perechi vecine la  $90^{\circ}$ ; în poziția axială are trei perechi vecine la  $90^{\circ}$ . De aceea, pentru toți compușii prezentați în figura 3.12, perechile neparticipante vor ocupa întotdeauna pozițiile ecuatoriale.

Multe alte exemple interesante sînt descrise în cartea lui Gillespie.

## Bibliografie

1. R. F. W. Bader (comunicare personală).
2. R. F. W. Bader, *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Clarke, Irwin and Co., 1970.
3. F. Grimaldi, A. Lecourt, C. Moser, *Internat. J. Quantum Chem.*, **1**, 153 (1967).
4. R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **235**, 886 (1952); M. Roux, R. Daudel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **240**, 90 (1955); M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chimie Phys.*, **54**, 218 (1956).
5. M. Roux, M. Cornille, L. Burnelle, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1009 (1962); R. F. W. Bader, W. H. Henneker, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3341 (1967); R. F. W. Bader, I. Keaveny, P. E. Cade, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3381 (1967); B. J. Ransil, J. J. Sinai, *J. Chem. Phys.*, **46**, 4050 (1967); M. J. Hazelrigg, P. Politzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1009 (1969); P. E. Cade, *Trans. Am. Crystallogr. Ass.* **8**, 1 (1972).
6. R. Daudel, *Rev. Scientifique*, **87**, 162 (1947).
7. E. Segré, *Phys. Rev.*, **71**, 274 (1947).
8. J. I. Vargas, *M. T. P. Int. Rev. Sci. Série 1*, **8**, 75 (1971).
9. P. Coppens, *M. T. P. Informational Review of Science*, Physical Chemistry Series II, Butterworths, London, 1975.
10. A. Pullman, in *Aspect de la Chimie Quantique Contemporaine* (Eds. A. Pullman and R. Daudel), CNRS, Paris, 1971.
11. R. F. W. Bader, P. M. Beddall, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3320 (1972); R. F. W. Bader, P. M. Beddall, J. Jr. Pestak, *J. Chem. Phys.*, **58**, 557 (1973); R. F. W. Bader, A. J. Duke, R. R. Messer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 7715 (1973); G. R. Runtz, Ph. D. Thesis, McMaster University, 1973.
12. R. Bader, *Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, Reidel, 1975.
13. R. Daudel, R. F. W. Bader, M. E. Stephens, D. S. Borett, *Can. J. Chem.*, **52**, 1310 (1974).
14. R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand Reinhold, London, 1972.

## **Partea a II-a**

# **Metode și aplicații ale chimiei cuantice**

## Privire generală asupra metodelor ab initio în chimia cuantică

### 4.1. Calculul funcțiilor de undă electronice aproximative

În acest paragraf se va face un scurt rezumat al principalelor probleme descrise în prima parte. Înainte de a intra în detalii de calcul și de a trece la aplicații explicite vom trece în revistă principalele formule și aproximațiile care stau la baza lor.

Unul din dezideratele fizicii cuantice moleculare este rezolvarea ecuației lui Schrödinger independentă de timp :

$$H\Gamma_i = W_i\Gamma_i \quad (4.1)$$

În cazul unei molecule conținând  $N$  nuclee și  $n$  electroni, ecuația (4.1) poate fi scrisă mai explicit, utilizând notațiile clasice :

$$\left( -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_j^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \nabla_j^2 - \sum_{j=1}^n \sum_{J=1}^N \frac{Z_J e^2}{r_{jJ}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n \frac{e^2}{r_{jj'}} + \frac{1}{2} \sum_{J=1}^N \sum_{J'=1}^N \frac{Z_J Z_{J'} e^2}{r_{JJ'}} \right) \Gamma_i = W_i \Gamma_i \quad (4.2)$$

Funcția de undă totală  $\Gamma_i$  depinde de  $3N + 3n$  coordonate nucleare și electronice. Setul de valori  $W_i$  reprezintă spectrul hamiltonianului  $H$  asociat energiei totale a moleculei. Acest hamiltonian poate fi scris sub forma :

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (4.3)$$

unde  $T_N$  și  $T_e$  sînt operatorii energiei cinetice a nucleelor și electronilor, iar  $V_{NN}$ ,  $V_{ee}$  și  $V_{Ne}$  sînt operatorii energiei potențiale nucleare, electronice și de interacție.

După cum am arătat (paragraful 2.1.2), aproximația Born-Oppenheimer permite separarea mișcării electronilor de cea a nucleelor. Aceasta

înseamnă că funcția de undă totală poate fi scrisă ca produsul funcției nucleare și funcției electronice.

$$\Gamma_i(1, 2, \dots, J, \dots, N; 1, 2, \dots, j, \dots, n) = \\ = \phi_i(1, 2, \dots, J, \dots, N) \psi_i(1, 2, \dots, j, \dots, n) \quad (4.4)$$

Funcțiile de undă electronice sînt obținute prin rezolvarea ecuației corespunzătoare părții electronice :

$$(T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{xx})\psi_i = u_i \psi_i \quad (4.5)$$

pentru orice configurație nucleară.

În acest mod poate fi obținut un set de funcții proprii  $\psi_i$  și unul de valori proprii  $u_i$  pentru orice alegere a coordonatelor nucleare. Fiecărei valori  $u_i$  îi va corespunde o curbă sau o hipersuprafață, în funcție de numărul de nuclee din moleculă (două, trei sau mai multe). Funcțiile de undă nucleare sînt obținute prin rezolvarea așa-numitei ecuații nucleare :

$$(T_N + u_i)\phi_i = W_i \phi_i \quad (4.6)$$

unde termenul potențial  $u_i$  nu este altceva decît energia electronică totală a unei stări date ( $i$ ) a sistemului. De aceea,  $u_i$  este numit în mod obișnuit, în cazul general, hipersuprafață a energiei potențiale a moleculei. Odată cunoscut  $u_i$ , numeric sau analitic, ecuația nucleară poate fi rezolvată. Trebuie reamintit că  $\phi_i$  depinde de  $3N$  variabile, dintre care 3 sînt asociate mișcării de translație a centrului de masă, iar 3 (2 pentru moleculele lineare) rotației întregului sistem. De aceea  $\phi_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) poate fi simplificată, putînd fi scrisă în termenii unei funcții de translație și a uneia de rotație-vibrație, dintre care prima este bine cunoscută, fiind soluția ecuației corespunzătoare mișcării unei particule într-o cutie.

Soluțiile ecuației pentru rotație-vibrație depind de forma energiei potențiale și conțin de obicei termeni de rotație, de vibrație și termeni de interacție. Această problemă va fi analizată în paragraful 4.2.5. Dacă revenim la ecuația electronică, pentru o configurație nucleară dată, termenul energiei potențiale  $V_{xx}$  este constant și ecuația (4.5) poate fi scrisă într-o formă simplificată :

$$(T_e + V_{ne} + V_{ee})\psi_i = E_i \psi_i \quad (4.7)$$

sau :

$$H\psi_i = E_i \psi_i \quad (4.8)$$

unde :

$$E_i = u_i - V_{xx} \quad (4.9)$$

Ecuația electronică poate fi scrisă mai explicit folosind sistemul de unități atomice ca :

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \sum_J \frac{Z_J}{r_{jJ}} + \sum_{j < j'} \sum \frac{1}{r_{jj'}} \right) \psi_i = E_i \psi_i \quad (4.10)$$

Această ecuație are o soluție exactă numai cînd  $n = 1$ . Cu toate acestea, soluțiile exacte pot să fie dezvoltate întotdeauna după determinanți Slater, a căror combinație lineară descrie configurația respectivă (paragraful 2.1.5) :

$$\psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} C_{ik} \Phi_k \quad (4.11)$$

unde  $\Phi_k$  este un produs antisimetrizat de  $n$  spin-orbitale. În practică, baza  $\Phi_k$  este trunchiată, iar prin folosirea metodei interacției configuraționale se poate obține o funcție de undă aproximativă :

$$\psi_{i \text{ app}} = \sum_{k=1}^r C_{ik} \Phi_k \quad (4.12)$$

Coeficienții  $C_{ik}$  și, prin urmare, soluția aproximativă a ecuației (4.10) sînt obținuți prin procedeul variațional clasic care constă în rezolvarea unui sistem secular și a unei ecuații seculare.

Metoda interacției configuraționale necesită evaluarea integralelor între determinanți Slater folosind binecunoscutele reguli ale lui Slater [1]. În locul utilizării expresiei (4.12) se poate reține numai o singură configurație, adică un determinant unic în cazul sistemelor strat-închis, astfel că prin aplicarea teoremei variaționale, orbitalele introduse în acest determinant vor fi cele mai bune în sens energetic. Aceasta conduce la metoda Hartree-Fock restrictivă (RHF) pentru sistemele strat-închis ( $2n$  electroni) :

$$\psi_{i \text{ app}} = \det \phi'_1 \bar{\phi}'_1 \dots \phi'_n \bar{\phi}'_n \quad (4.13)$$

unde orbitalele  $\phi'_i$  sînt obținute prin rezolvarea ecuațiilor Hartree-Fock :

$$h^{\text{HF}} \phi'_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \phi'_j \quad (4.14)$$

unde operatorul Hartree-Fock este dat de :

$$h_{(\mu)}^{\text{H}} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{\mu,j}} \sum_j [2J'_j(\mu) - K'_j(\mu)] \quad (4.15)$$

sau :

$$h_{(\mu)}^{\text{H}} = h^{\text{S}}(\mu) + \sum_j [2J'_j(\mu) - K'_j(\mu)] \quad (4.16)$$

Intrucît acest hamiltonian depinde, prin intermediul operatorilor bielelectronici, de soluțiile  $\phi'_i$ , ecuațiile pot fi rezolvate printr-un procedeu iterativ pînă la obținerea selfconsistenței. Deoarece setul de bază nu este unic definit în spațiul Hartree-Fock, ecuațiile Hartree-Fock pot fi rezolvate dacă sînt scrise în forma echivalentă :

$$h_{(\mu)}^{\text{HF}} \phi_i = \varepsilon_{ii} \phi_i \quad (4.17)$$

chiar pentru un set de funcții monoelectronice ortogonalizate; ca urmare, ecuațiile (4.14) pot conduce la diferite tipuri de orbitale, iar ecuația de pseudovalori proprii (4.17) va conduce la așa-numitele orbitale canonice delocalizate pe întreaga moleculă.

Datorită imposibilității rezolvării în general a ecuației (4.17) pentru un sistem molecular, forma explicită a funcțiilor  $\phi_i$  nu a fost specificată. Funcțiile necunoscute ( $\phi_i$ ) pot fi dezvoltate în termenii unui set de bază oarecare și, după cum s-a arătat, făcînd apel la aproximația LCAO (paragraful 2.1.4), orbitalele moleculare pot fi dezvoltate în raport cu funcții localizate pe atomi (orbitalele atomice ( $\chi$ )) :

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m C_{ip} \chi_p \quad (4.18)$$

funcțiile  $\chi_p$  fiind analitic cunoscute, rămin necunoscuți coeficienții  $C_{ip}$ . În felul acesta, în cadrul metodei Hartree-Fock putem vorbi mai curînd de cei mai buni coeficienți decît de cele mai bune orbitale moleculare.

După cum s-a arătat (paragraful 2.1.4), ecuațiile Hartree-Fock pot fi înlocuite cu ecuațiile Roothaan :

$$\sum_{p=1}^m C_{ip} \int \chi_p^* h^{\text{HF}} \chi_p dv = \sum_{p=1}^m C_{ip} \varepsilon_{ip} \int \chi_p^* \chi_p dv \quad (4.19)$$

sau

$$\sum_p C_{ip} (h_{pq}^{\text{HF}} - \varepsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (4.20)$$

Aceste ecuații pot fi scrise matriceal astfel :

$$\mathbf{HC} = \mathbf{ACE} \quad (4.21)$$

Elementele de matrice corespunzătoare operatorului Hartree-Fock pot fi scrise explicit, în raport cu setul atomic de bază ales (pentru  $\chi$  reali), sub forma :

$$\begin{aligned} h_{pq}^{\text{HF}} = & \int \chi_p(1) \left( -\frac{\nabla_1^2}{2} \right) \chi_q(1) dv_1 + \sum_J \int \chi_p(1) \left( -\frac{Z_J}{r_{1J}} \right) \chi_q(1) dv_1 + \\ & + \sum_j \sum_r \sum_s C_{jr} C_{js} \left[ 2 \int \chi_p(1) \chi_q(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(2) \chi_s(2) dv_1 dv_2 - \right. \\ & \left. - \int \chi_p(1) \chi_r(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_q(2) \chi_s(2) dv_1 dv_2 \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

sau, într-o formă mai concisă :

$$h_{pq}^{\text{HF}} = h_{pq}^{\text{N}} + \sum_r \sum_s D_{rs} (2 \langle pq | rs \rangle - \langle pr | qs \rangle) \quad (4.23)$$

unde

$$D_{rs} = \sum_j C_{jr} C_{js}$$

reflectă dependența operatorului Hartree-Fock de soluțiile ecuațiilor.

Deoarece sistemul pseudosecular (4.20) poate fi rezolvat iterativ pînă la atingerea selfconsistenței, metoda Roothaan este cunoscută sub denumirea de metoda SCF-LCAO-MO.

În rezumat, ecuația electronică este de obicei rezolvată pentru molecule considerînd un singur determinant Slater construit pe baza unor funcții LCAO care să se apropie cît mai mult posibil de limita Hartree-Fock. După aceea, orbitalele moleculare SCF obținute permit seriarea unor determinanți Slater care pot fi utilizați într-o tratare CI mai mult sau mai puțin sofisticată.

Pînă acum, funcțiile de undă Hartree-Fock aproximative s-au referit la sistemele strat-închis, pentru care toate orbitalele moleculare erau dublu ocupate, cele mai bune orbitale moleculare fiind obținute în cadrul procedurii RHF prin rezolvarea ecuațiilor (4.14). Trebuie încă odată accentuat că forma explicită a operatorului monoelctronic depinde de soluția și, prin urmare, și de modul de ocupare al orbitalelor. De aceea, pentru sistemele strat-deschis, operatorul Hartree-Fock (4.16) nu mai poate fi aplicat, deoarece operatorii bielectronici vor depinde de configurația aleasă. Pentru sistemele strat-deschis au fost propuse două metode: metoda Hartree-Fock restrictivă în raport cu spinul pentru strat-deschis a lui Roothaan [2] și metoda Hartree-Fock nerestictivă în raport cu spinul pentru strat-deschis a lui Pople și Nesbet [3]. În continuare vor fi descrise pe scurt aceste două metode.

Pentru a conserva funcțiile proprii operatorilor de spin, metodele RHF separă funcția de undă într-o parte corespunzătoare stratului închis, fiind descrisă de orbitale moleculare dublu ocupate, și o parte corespunzătoare stratului deschis, descrise de orbitale moleculare simplu ocupate, funcția de undă, astfel obținută fiind cea mai bună în sens Hartree-Fock. Astfel, pentru o stare de dublet:

$$\psi^{\text{RHF}} = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_n \bar{\phi}_n \phi_{n+1}| \quad (4.24)$$

Energia corespunzătoare unei funcții de undă (4.24) va conține o contribuție a stratului-închis, a stratului-deschis și un termen de interacție, putînd fi scrisă ca:

$$E = 2 \sum_{i=1}^n h_i^N + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) + h_{n+1}^N + \sum_{j=1}^n (2J_{j,n+1} - K_{j,n+1}) \quad (4.25)$$

Minimizarea energiei prin metoda variațională conduce la rezolvarea a două ecuații, una pentru stratul închis și alta pentru cel deschis. Deși operatorul Hartree-Fock este ceva mai complicat, aceste două ecuații pot fi reduse la o problemă de valori proprii de același tip ca pentru straturile închise. Cititorul interesat poate consulta articolul original a lui Roothaan, în care problema este tratată în detaliu.



Metoda Hartree-Fock nerestricțivă pleacă de la un punct de vedere cu totul diferit. Deoarece numărul de electroni de un anumit spin este diferit de cel al electronilor de spin opus iar repulsia mutuală dintre electroni depinde de starea lor de spin, nu există nici un motiv ca orbitalele asociate părții corespunzătoare stratului închis și care au funcții de spin diferite, să fie identice. De aceea, s-a propus o funcție de undă nerestricțivă în raport cu spinul, de forma :

$$\psi^{\text{UHF}} = |a_1(1) \dots a_{n+1}(n+1) b_1(n+2) \dots b_n(2n+1)| \quad (4.26)$$

în care  $a_i$  și  $b_i$  sînt spin-orbitalele avînd funcția de spin  $\alpha$ , respectiv  $\beta$ . Energia asociată acestei funcții de undă este :

$$E = \sum_i^{\alpha} h_i^N + \frac{1}{2} \sum_i^{\alpha} \sum_j^{\beta} J_{ij} - \frac{1}{2} \left( \sum_i^{\alpha} \sum_j^{\alpha} + \sum_i^{\beta} \sum_j^{\beta} \right) K_{ij} \quad (4.27)$$

Prin rezolvarea celor două probleme de valori proprii :

$$h^{\alpha} a_i = \epsilon_i^{\alpha} a_i \quad \text{și} \quad h^{\beta} b_i = \epsilon_i^{\beta} b_i \quad (4.28)$$

unde :

$$h^{\alpha} = h^N + \sum_i^{\alpha} J_i - \sum_j^{\beta} J_j - \sum_i^{\alpha} K_i \quad (4.29)$$

și :

$$h^{\beta} = h^N + \sum_i^{\beta} J_i + \sum_j^{\alpha} J_j - \sum_j^{\beta} K_j \quad (4.30)$$

se obțin cele mai bune funcții  $a_i$  și  $b_i$ .

Deoarece funcția de undă obținută nu este funcție proprie operatorului de spin  $S^2$ , ea nu va descrie o stare de spin pură. Pînă acum, calculele de tip Hartree-Fock privind sistemele cu strat-deschis sînt dificil de efectuat, intrucît metodologia nu este unic definită, iar orbitalele obținute, chiar în formă canonică, nu permit o interpretare la fel de ușoară ca în cazul sistemelor cu strat-închis.

În practică este necesară alegerea metodei de rezolvare a unei probleme concrete, cum ar fi analiza configurațională sau conformațională, interpretarea spectrelor, studierea unui mecanism de reacție etc. Cum natura moleculelor (sau atomilor) este deja cunoscută, problema care rămîne de rezolvat este aceea a studierii diferitelor stări, care pot prezenta interes, ceea ce sugerează metoda care trebuie utilizată (CI, Hartree-Fock pentru strat deschis sau închis etc.) și regiunea din hipersuprafața de energie ce trebuie analizată. O secvență obișnuită de operații este redată în cele ce urmează, pentru a familiariza cititorul cu aplicațiile ce vor fi prezentate ulterior :

a) Deoarece de obicei se utilizează aproximația LCAO, este necesară alegerea unui set de bază. În alegerea acestui set se ține seama de precizia cerută, de numărul de electroni și de tipul de informații ce trebuie obținute.

b) Setul de bază fiind cunoscut, ecuațiile Hartree-Fock-Roothaan (și CI) pot fi rezolvate pentru una sau mai multe configurații nucleare într-o stare electronică aleasă. Acest lucru necesită calcularea unui număr mare de integrale atomice (și moleculare) mono- și bielectronice, după care urmează calculul propriu-zis SCF (și CI). Această etapă se poate realiza utilizând programe de calcul puse la dispoziție de o „bibliotecă de programe”, cum ar fi Quantum Chemistry Program Exchange [4]. În felul acesta se pot obține rezultate numerice privind regiunea explorată a hipersuprafeței energiei potențiale.

c) Odată cunoscute, funcția de undă și hipersuprafața, se poate realiza o analiză mai mult sau mai puțin sofisticată. De exemplu, se poate încerca rezolvarea ecuației nucleare, se pot obține proprietăți moleculare utilizând funcția de undă, poate fi introdusă o perturbație externă și analizat răspunsul funcției de undă sau poate fi dedus un mecanism de reacție imaginând o cale posibilă pentru reacție.

În finalul acestui paragraf vom discuta și câteva aspecte ale abordării semiempirice a problemei. După cum am arătat, tratarea teoretică depinde de numărul de electroni din sistem; acest număr va determina numărul de orbitale moleculare implicate, numărul de configurații laate în considerare în CI, precum și gradul sistemului de ecuații care urmează să fie rezolvat. În multe sisteme chimice, numărul de electroni este atât de mare încât devine imposibilă rezolvarea făcând apel la tehnologia actuală. Este posibilă depășirea acestei dificultăți prin introducerea unor simplifiări.

O cale posibilă este aceea a introducerii „aproximației corpului atomic sau molecular” (vezi paragrafele 2.2.4, 2.2.5 și 2.2.6) prin care an anumit număr de electroni sînt înglobați în corpul atomului sau moleculei. Electronii rămași și care se găsesc în cîmpul potențial creat de corpul atomic sau molecular încărcat pozitiv, sînt considerați a fi responsabili de principalele proprietăți ale sistemului. Toate ecuațiile introduse rămîn valabile, singura modificare fiind aceea a introducerii hamiltonianului corpului atomic  $h^c$  în locul hamiltonianului  $h^N$ . În acest fel, hamiltonianul monoelctronic se scrie:

$$h = h^c + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.31)$$

unde  $h^c$  depinde implicit de orbitalele necunoscute ale electronilor înglobați în corpul atomic, iar  $J_{ij}$  ( $K_{ij}$ ) conțin numai contribuția electronilor rămași; aceștia pot fi electroni de valență sau electroni  $\pi$ , fapt ce conduce la diferite niveluri de aproximație.

Este evident faptul că trebuie făcute unele presupuneri privind calcularea integralelor corpului atomic. Un mod de abordare ar rezulta din compararea cu valorile calculate explicit, ceea ce dă indicații privind comportarea elementelor de matrice ale lui  $h^c$ ; acesta conduce la simularea rezultatelor Hartree-Fock. Un alt mod de abordare, un mod pur semiempiric, face apel la compararea cu proprietățile experimentale, de unde rezultă felul în care ar trebui să se comporte elementele de matrice. Acesta din urmă a condus la binecunoscutele metode semiempirice CNDO, INDO, NDDO, MINDO, Hückel generalizat pentru toți electronii de valență sau Hückel, Pariser-Parr-Pople etc., pentru electronii  $\pi$ .

Aceste metode semiempirice au condus la rezultate care reflectă mai mult sau mai puțin datele experimentale în funcție de parametrizarea utilizată și de tipul proprietăților investigate.

## 4.2. Calculul proprietăților moleculare

Vom vedea în acest paragraf cum pot fi evaluate, plecând de la o funcție de undă cunoscută pentru o stare definită a sistemului, unele proprietăți moleculare.

După cum s-a arătat în paragraful 1.1.1, o proprietate moleculară va fi descrisă ca o valoare deosebită, măsurabilă printr-un experiment oarecare și corelată cu un operator. Valoarea medie pentru mărimea  $G$  va fi dată de :

$$\langle G \rangle = \int \psi^* G_{op} \psi d\tau \quad (4.32)$$

sau

$$\langle G \rangle = \langle \psi | G_{op} | \psi \rangle \quad (4.33)$$

cu

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (4.34)$$

funcția de undă fiind normalizată.

### 4.2.1. Matricele de densitate

Înainte de a merge mai departe, să ne reamintim câteva caracteristici ale funcției de undă.

Normalizarea funcției :

$$\int \psi^*(x_1 \dots x_n) \psi(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n = 1 \quad (4.35)$$

unde  $x_i$  include toate variabilele pentru electronul  $i$ , înseamnă pur și simplu că în spațiu există un set de  $n$  electroni. Dacă asociem fiecărei variabile o valoare definită (desemnând poziția în spațiu și spinul), expresia :

$$\psi^*(x_1 \dots x_n) \psi(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (4.36)$$

dă posibilitatea de a găsi cele  $n$  particule în configurația aleasă. Dacă vom efectua integrala pentru toate situațiile posibile pentru particula  $n$ , vom obține probabilitatea de a găsi  $(n - 1)$  particule în această configurație, particula  $n$  putând fi oriunde. Integrarea succesivă pentru celelalte particule va conduce la descreșterea funcției de probabilitate, de fiecare dată, cu un ordin, menținând totuși aceeași semnificație a funcției. În final, deși

vom adăuga la o funcție normalizată, se pot defini două funcții, și anume matricele de densitate de ordinul întâi și al doilea. Multiplicarea cu  $dx_1$  a funcției :

$$\int \psi^*(x_1 \dots x_n) \psi(x_1 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n \quad (4.37)$$

va da probabilitatea de a găsi prima particulă în configurația  $x_1$  (poziția și spinul), celelalte fiind oriunde.

Desigur, acest lucru poate fi făcut pentru oricare altă particulă  $i$ , particulele fiind indiscernabile. Ținând seama de acest fapt, vom multiplica funcția (4.37) cu numărul particulelor și vom defini funcția :

$$\gamma(x_1 x'_1) = n \int \psi(x_1 \dots x_n) \psi^*(x'_1 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n, \quad \text{pentru } x_1 = x'_1 \quad (4.38)$$

cunoscută ca matricea densității de ordinul întâi. Această funcție nu va mai defini o probabilitate, deoarece prin integrare nu conduce la unitate ci la numărul particulelor (electronilor) din sistem. Prezența celor două variabile  $x_1$  și  $x'_1$  ne permite să distingem între cele două funcții aflate sub semnul de integrare, fapt ce se va dovedi folositor mai departe. Deoarece această primă funcție reduce informația conținută în funcția de undă la o nouă funcție mono-electronică, ea va fi de o mare importanță în stabilirea tuturor proprietăților care depind intrinsec de variabilele unui singur electron, oriunde s-ar găsi acesta.

Cum alte proprietăți depind de comportarea unei perechi de particule (de exemplu prin distanța dintre ele) este importantă introducerea într-un mod asemănător a unei funcții care să depindă de variabilele a doi electroni. Astfel, funcția :

$$\int \psi(x_1 x_2 \dots x_n) \psi^*(x_1 x_2 \dots x_n) dx_3 \dots dx_n \quad (4.39)$$

va oferi informații privind probabilitatea de a găsi perechea (1, 2) într-o configurație dată. Și mai mult, o matrice de densitate de ordinul al doilea poate fi definită prin relația :

$$\Gamma(x_1 x_2 x'_1 x'_2) = n(n-1) \int \psi(x_1 x_2 \dots x_n) \psi^*(x'_1 x'_2 \dots x_n) dx_3 \dots dx_n \quad (4.40)$$

pentru  $x'_1 = x_1$  și  $x'_2 = x_2$ . În același fel pot fi definite matrice de densitate de ordin superior, dar cum nici una dintre proprietăți nu depinde intrinsec de trei electroni, acest lucru nu ar fi de nici o utilitate.

Matricele de densitate  $\gamma(x_1 x'_1)$  și  $\Gamma(x_1 x'_1 x_2 x'_2)$  pot fi reduse având în vedere că variabila  $x$  se referă atât la poziție cât și la spin. Integrarea după spin conduce la matricele de densitate reduse. Într-adevăr, dacă  $x_1 = r_1 \times s_1$  și  $x_2 = r_2 \times s_2$ , se va obține :

$$\gamma(r_1 r'_1) = n \int \psi(1, \dots, n) \psi^*(1', \dots, n) ds_1 dx_2 \dots dx_n \quad (4.41)$$

$$\Gamma(r_1 r_2 r'_1 r'_2) = n(n-1) \int \psi(1, 2, \dots, n) \psi^*(1', 2', \dots, n) ds_1 ds_2 dx_3 \dots dx_n \quad (4.42)$$

Vom reveni acum la relația (4.32) pentru a evidenția rolul matricelor de densitate. Luind un operator general  $G_{op}$  ca o sumă de operatori mai simpli ce nu depind sau depind de unul, cel mult doi electroni :

$$G_{op} = G_0 + \sum_i G_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} G_2(i,j) \quad (4.43)$$

și introducându-l în relația (4.32), se obține, ținând seama de definițiile matricelor de densitate de ordinul întâi sau al doilea

$$G = G_0 + \int_{x'_1=x_1} G_1(1) \gamma(x_1 x'_1) dx_1 + \\ + \frac{1}{2} \int_{\substack{x'_1=x_1 \\ x'_2=x_2}} G_2(1,2) \Gamma(x_1 x_2 x'_1 x'_2) dx_1 dx_2 \quad (4.44)$$

Acum, importanța marcării cu semnul prim a variabilei reiese clar avînd în vedere că relația (4.32) arată explicit că operatorul operează numai asupra funcției  $\psi(x_1 \dots x_n)$  și o poate chiar transforma, de exemplu, printr-o operație de derivare. Semnul prim permite marcarea funcției pe care operatorul o va transforma, după care integrarea poate fi efectuată egalînd pe  $x'_1$  cu  $x_1$ .

Să considerăm hamiltonianul  $H$  și energia corespunzătoare  $E$  :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (4.45)$$

unde :

$$H_0 = \sum_j^N \sum_{j'}^N \frac{Z_j Z_{j'}}{r_{jj'}} \quad (4.46)$$

$$H_1 = \sum_{i=1}^n h(i) = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2(i) - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{ij}} \right] \quad (4.47)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n h(i,j) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.48)$$

Atunci :

$$E = H_0 + \int_{x'_1=x_1} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{r_{1j}} \right] \gamma(x_1 x'_1) dx_1 + \\ + \frac{1}{2} \int_{\substack{x'_1=x_1 \\ x'_2=x_2}} \frac{1}{r_{12}} \Gamma(x_1 x_2, x'_1 x'_2) dx_1 dx_2 \quad (4.49)$$

De remarcat este faptul că pînă acum nu a fost introdusă nici o aproximație privind funcția de undă. Ce se va întîmpla dacă s-ar utiliza una dintre cele mai simple expresii pentru funcția de undă? În cazul funcției de undă Hartree-Fock scrisă ca:

$$\psi^{\text{HF}}(1, 2, \dots, n) = |\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\dots\phi_n(x_n)| \quad (4.50)$$

aplicarea formulei (4.38) conduce la relația:

$$\gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) = \sum_i \phi_i(x_1)\phi_i^*(x'_1) \quad (4.51)$$

spin-orbitalele fiind ortonormale. Cititorul se poate convinge de aceasta în diferite moduri.

Un exercițiu foarte util ar fi acela de a considera o funcție de trei particule scrisă explicit cu sau fără operator de antisimetrizare.

O demonstrație ușoară poate fi făcută după cum urmează:

$$\psi(x_1 x_2 \dots x_n) = |\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\dots\phi_n(x_n)| \quad (4.52)$$

sau, mai explicit:

$$\begin{aligned} \psi(x_1 x_2 \dots x_n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1)\phi_2(x_1)\dots\phi_n(x_1) \\ \phi_1(x_2)\phi_2(x_2)\dots\phi_n(x_2) \\ \vdots \\ \phi_1(x_n)\phi_2(x_n)\dots\phi_n(x_n) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n}} \left\{ \phi_1(x_1) \left[ \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \min \phi_1(x_1) \right] - \phi_2(x_1) \times \right. \\ &\times \left. \left[ \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \min \phi_2(x_1) \right] \dots \pm \phi_n(x_1) \left[ \frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \min \phi_n(x_1) \right] \right\} \quad (4.53) \end{aligned}$$

Se poate vedea că:

$$\frac{1}{\sqrt{(n-1)!}} \min \phi_1(x_1) \quad (4.54)$$

nu este decît o funcție determinant a  $(n-1)$  particule, construită cu aceleași orbitale, exceptîndu-l pe  $\phi_1$ . Același lucru este valabil pentru toate celelalte funcții scrise între paranteze. Pentru comoditate, vom nota aceste funcții cu  $\Phi^i(x_2 \dots x_n)$ , unde  $i$  reprezintă orbitalul neutilizat. În felul acesta  $\gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1)$  poate fi scrisă ca:

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) &= n \times \frac{1}{n} \int [\phi_1(x_1)\Phi^1(x_2 \dots x_n) - \phi_2(x_1)\Phi^2(x_2 \dots x_n) \dots \\ &\dots \pm \phi_n(x_1)\Phi^n(x_2 \dots x_n)]^2 dx_2 \dots dx_n. \quad (4.55) \end{aligned}$$

sau

$$\begin{aligned} \gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) = & \phi_1^*(x'_1) \phi_1(x_1) \int \Phi^1(x_2 \dots x_n) \Phi^1(x_2 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n + \\ & + \phi_2^*(x'_1) \phi_2(x_1) \int \Phi^2(x_2 \dots x_n) \Phi^2(x_2 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n \dots \\ & \dots + \phi_n^*(x'_1) \phi_n(x_1) \int \Phi^n(x_2 \dots x_n) \Phi^n(x_2 \dots x_n) \pm \text{produsele duble} \quad (4.56) \end{aligned}$$

Desigur că :

$$\int \Phi^i(x_2 \dots x_n) \Phi^i(x_2 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n = 1 \quad (4.57)$$

și

$$\int \Phi^i(x_2 \dots x_n) \Phi^j(x_2 \dots x_n) dx_2 \dots dx_n = 0 \quad (4.58)$$

deoarece cei doi determinanți diferă numai printr-o coloană de funcții ortogonale și care prin integrare conduc la zero. Astfel

$$\gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) = \sum_i \phi_i(x_1) \phi_i^*(x'_1) \quad (4.59)$$

Această demonstrație reprezintă în același timp o aplicare a regulilor lui Slater.

Să introducem acum aproximația LCAO (metoda Roothaan). În acest caz :

$$\phi_i(x) = \sum_{p=1}^n C_{ip} \chi_p(x) \quad (4.60)$$

unde setul de bază atomic  $\chi_p(x)$  nu este ortogonal, astfel că :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(x) \chi_q(x) dx \quad (4.61)$$

Relația (4.51) devine evident :

$$\gamma^{\text{HFR}}(x_1 x'_1) = \sum_i \sum_p \sum_q C_{ip} C_{iq} \chi_p(x_1) \chi_q^*(x'_1) \quad (4.62)$$

sau

$$\gamma^{\text{HFR}}(x_1 x'_1) = \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(x_1) \chi_q^*(x'_1) \quad (4.63)$$

unde  $D_{pq}$  este matricea densității exprimată în setul de bază atomic discret și care se numește în mod obișnuit „matricea densității SCF”.

Scriind în formalismul CI :

$$\psi^{\text{CI}}(x_1 \dots x_n) = \sum_i C_i \Phi_i(x_1 \dots x_n) \quad (4.64)$$

unde  $\Phi_i$  sînt determinanți Slater sau combinații ale acestora, care descriu diferitele configurații. Obținerea matricei de densitate de ordinul întâi este puțin mai laborioasă, dar reprezintă tot o aplicație a regulilor lui Slater deja menționate. Pentru mai multe funcții determinant se găsește :

$$\gamma^{CI}(x_1 x'_1) = \sum_i \sum_j a_{ij} \phi_i(x_1) \phi_j^*(x'_1) \quad (4.65)$$

unde  $a_{ij}$  sînt coeficienții produselor de orbitale moleculare obținute dintr-o combinație corespunzătoare a coeficienților din dezvoltarea CI. Aceștia au fost introduși deoarece setul de bază  $\phi_i$  este de obicei transformat prin diagonalizarea matricei  $a_{ij}$  într-un set de bază natural  $\theta_k$  [5].

Matricea de densitate de ordinul întâi ia în acest caz o formă mai folositoare, foarte apropiată de aceea Hartree-Fock. Într-adevăr :

$$\gamma^{CI}(x_1 x'_1) = \sum_k \eta_k \theta_k(x_1) \theta_k^*(x'_1) \quad (4.66)$$

cu  $0 \leq \eta_k \leq 1$ , unde  $\eta_k$  este numărul de ocupare al orbitalului  $\theta_k$ . Această formulă este foarte utilă în calcularea proprietăților monoelectronice pe baza calculelor sofisticate CI. Dacă orbitalele naturale sînt dezvoltate după același set de bază atomic  $\phi_i$ , se obține :

$$\theta_k = \sum_{p=1}^m C_{kp} \chi_p \quad (4.67)$$

iar expresia (4.66) devine :

$$\gamma^{CI}(x_1 x'_1) = \sum_p \sum_q \sum_k \eta_k C_{kp} C_{kq} \chi_p(x_1) \chi_q^*(x'_1) \quad (4.68)$$

și, în final :

$$\gamma^{CI}(x_1 x'_1) = \sum_p \sum_q D_{pq}^{CI} \chi_p(x_1) \chi_q^*(x'_1) \quad (4.69)$$

care este formal echivalentă cu (4.63). Astfel, pentru un set de bază atomic ales, calcularea proprietăților este independentă de metoda utilizată și pot fi aplicate aceleași programe de calcul.

Expresia matricei de densitate de ordinul al doilea este mult mai dificil de obținut în diferitele aproximații și de aceea cititorul este sfătuit să apeleze la o bibliografie corespunzătoare [6]. Deși principiul este echivalent, demonstrația este mult mai lungă. Noi vom da numai expresia matricei de densitate de ordinul al doilea în modelul Hartree-Fock :

$$\Gamma^{HF}(x_1 x_2 x'_1 x'_2) = (1 - P_{12}) \gamma^{HF}(x_1 x'_1) \gamma^{HF}(x_2 x'_2) \quad (4.70)$$

unde  $P_{12}$  este permutarea responsabilă pentru termenii de schimb din expresia energiei. După cum se observă, matricea de ordinul al doilea are o formă foarte simplă, fiind produsul a două matrice de ordinul întâi.



## 4.2.2. Citeva proprietăți monoelectronice

Vom studia acum câteva din proprietățile interne ale distribuției electronice. Prin proprietăți interne vom înțelege proprietățile sistemului izolat fără nici un răspuns la o perturbare externă, ca de pildă un câmp electric.

### 4.2.2.1. Densitatea electronică

Din definiția matricelor de densitate de ordinul întâi reiese clar că densitatea electronică nu este altceva decât matricea de densitate de ordinul întâi redusă (4.41), unde  $r_1 = r'_1$ . Astfel:

$$\rho(\mathbf{M}) = \gamma(\mathbf{M}\mathbf{M}'), \quad \text{pentru } \mathbf{M} = \mathbf{M}' \quad (4.71)$$

unde  $\mathbf{M}$  este un punct al spațiului  $\mathbb{R}^3$ . Pentru funcțiile de undă aproximative se găsește:

$$\rho^{\text{HF}}(\mathbf{M}) = \sum_i \gamma_i \phi_i^2(\mathbf{M}) \quad (\gamma_i = \text{numărul de ocupare 1 sau 2}) \quad (4.72)$$

$$\rho^{\text{HFR}}(\mathbf{M}) = \sum_p \sum_q D_{pq}^{\text{HFR}} \chi_p^*(\mathbf{M}) \chi_q(\mathbf{M}) \quad (4.73)$$

$$\rho^{\text{CI}}(\mathbf{M}) = \sum_k \gamma_k \theta_k^2(\mathbf{M}) = \sum_p \sum_q D_{pq}^{\text{CI}} \chi_p^*(\mathbf{M}) \chi_q(\mathbf{M}) \quad (4.74)$$

Aceste densități electronice sînt de obicei prezentate în literatură sub forma unor diagrame ce reprezintă curbele de densitate de sarcină egală într-un plan ales din spațiu, sau tridimensional printr-o suprafață închisă de densitate egală, așa cum se arată în figura 4.1 pentru metan.

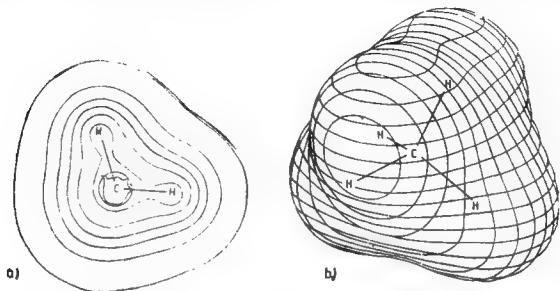


Fig. 4.1. — Densitatea electronică în molecula de metan: (a) în planul HCH și (b) în spațiul tridimensional.

### 4.2.2.2. Analiza de populație Mulliken

Dacă densitatea electronică  $\rho(\mathbf{M})$  este integrată pe anumite volume din spațiu, se vor obține valorile medii ale numărului de electroni conținuți în aceste volume, definind, după cum s-a arătat în detaliu în prima

parte, o împărțire a spațiului în loje. Desigur că o integrare pe întreg spațiul conduce la numărul total de electroni din sistem.

Este tentantă încercarea de a găsi modul în care electronii sînt distribuiți în spațiul molecular. Acest lucru se poate face utilizînd analiza de populație Mulliken în abordarea LCAO. Deși aceasta nu este o proprietate în sensul strict al cuvîntului, deoarece nici un experiment nu permite determinarea ei precisă, va fi discutată totuși ca atare, deoarece furnizează o bună imagine a spațiului molecular și poate fi ușor corelată cu binecunoscutele modele experimentale privind proprietățile legăturilor, efectele de polarizare, efectele inductive și mezomere etc.

Astfel :

$$n = \int \rho(M) \, dr_M \quad (4.75)$$

sau

$$n = \sum_p \sum_q D_{pq}^{HP} \int \chi_p^*(M) \chi_q(M) \, dr_M \quad (4.76)$$

și final :

$$n = \sum_p \sum_q D_{pq}^{HF} S_{pq} \quad (4.77)$$

Dacă vom face o distincție a orbitalelor atomice prin centrele lor atomice A, B, ..., relația (4.77) devine :

$$n = \sum_A \sum_B \left( \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} D_{pq}^{HF} S_{pq} \right) \quad (4.78)$$

Definirea unei populații prin :

$$P_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} D_{pq}^{HF} S_{pq} \quad (4.79)$$

conduce la o repartizare a numărului de electroni în contribuții mono- și bicentrice,  $P_{AA}$  fiind definită ca populație atomică, iar  $P_{AB}$  ca populația de acoperire între A și B. Astfel, relația (4.79) devine :

$$n = \sum_A P_{AA} + \sum_A \sum_{B \neq A} P_{AB} \quad (4.80)$$

Și mai mult, poate fi definită o populație atomică globală (gross atomic population) prin :

$$P_A = \sum_B P_{AB} \quad (4.81)$$

Astfel, cei  $n$  electroni vor fi distribuiți conform analizei de populație Mulliken pe diferiți atomi :

$$n = \sum_A P_A \quad (4.82)$$

Sarcina unui atom se va obține prin compararea dintre  $P_A$  și numărul atomic  $Z_A$ , sarcina netă atomică fiind dată de :

$$\delta_A = P_A - Z_A \quad (\times e = 1 \text{ în u.a.}) \quad (4.83)$$

Deși acest mod de tratare pare atractiv, îi pot fi aduse unele obiecții. Astfel, modelul este dependent de setul atomic de bază ales, rezultatele fiind uneori contradictorii de la un set de bază la altul. Analiza presupune că orbitalele atomice sunt funcții cu un grad de localizare mare pe atomi și nu aduc nici o contribuție la atomii vecini, fapt ce, cu siguranță, nu poate fi considerat pentru familiile difuze care sunt de obicei utilizate în seturile de bază extinse; reamintim că maximum funcției  $p$  sau  $d$  se poate găsi foarte departe de atomul corespunzător.

Alte modele de analiză de populație [7] încearcă să corecteze aceste deficiențe, dar descrierea lor nu va fi făcută aici.

#### 4.2.2.3. Funcția diferență pentru densitate $\delta(M)$

Un alt mod de a considera reorganizarea electronică într-o moleculă este de a scădea suma densităților electronice obținute pentru aceeași configurație nucleară din densitatea electronică în molecule (vezi paragraful 3.1), astfel încât funcția diferență pentru densitate  $\delta(M)$  este definită prin :

$$\delta(M) = \rho(M) - \sum_A \rho_A(M) \quad (4.84)$$

Ca un exemplu, în figura 4.2 este prezentată funcția  $\delta(M)$  pentru metan. Informațiile obținute sunt cu atât mai exacte, cu cât funcția de undă utilizată este mai precisă.

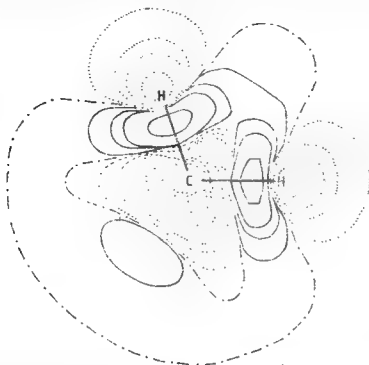


Fig. 4.2. — Funcția diferență de densitate a metanului în planul HCH (STO-3G).

#### 4.2.2.4. Proprietățile de spin

În sistemele strat-deschis numărul electronilor de un anumit spin este diferit de acela al electronilor de spin opus. Ca urmare, în distribuția electronică va apărea o anumită polarizare de spin. Această proprietate

este cu atât mai interesantă, cu cât dezvoltările tehnicilor de rezonanță magnetică oferă noi posibilități experimentale. Operatorul  $S_z$  este cu siguranță unul dintre cei mai interesați pentru această proprietate deoarece face distincția între cei doi spini. Dacă îl vom introduce în relația (4.32) și vom utiliza matricea densității de ordinul întâi, se obține relația :

$$\langle S_z \rangle = \int_{\substack{r'_1=r_1 \\ s'_1=s_1}} S_z(1) \gamma(r_1 s_1, r'_1 s'_1) dr_1 ds_1 \quad (4.85)$$

Deoarece funcțiile de spin nu pot fi decît  $\alpha(s_1)$  sau  $\beta(s_1)$  pentru stări de spin pure :

$$\gamma(r_1 s_1, r'_1 s'_1) = \gamma^\alpha(r_1 r'_1) \alpha(s_1) \alpha^*(s'_1) + \gamma^\beta(r_1 r'_1) \beta(s_1) \beta^*(s'_1) \quad (4.86)$$

Integrarea după spin conduce la :

$$\langle S_z \rangle = \int_{r'_1=r_1} \frac{1}{2} [\gamma^\alpha(r_1 r'_1) - \gamma^\beta(r_1 r'_1)] dr_1 \quad (4.87)$$

Vom numi densitate de spin funcția :

$$\rho^S(M) = \gamma_{M=M'}^\alpha(M, M') - \gamma_{M=M'}^\beta(M, M') \quad (4.88)$$

care prin integrare conduce la numărul de electroni impari și descrie distribuția de spin în spațiu. Și în acest caz sînt mult utilizate funcțiile aproximative conducînd la o analiză a populației de spin. În aproximația LCAO se obține

$$D_{pq}^{HF} = D_{pq}^\alpha + D_{pq}^\beta$$

Astfel :

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \int_{r'=r} \sum_p \sum_q (D_{pq}^\alpha - D_{pq}^\beta) \chi_p(r) \chi_q^*(r') dr \quad (4.89)$$

și

$$\rho^S(M) = \sum_p \sum_q (D_{pq}^\alpha - D_{pq}^\beta) \chi_p^*(M) \chi_q(M) \quad (4.90)$$

Integrînd relația (4.89) după  $r$  se obține :

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \sum_p \sum_q (D_{pq}^\alpha S_{pq} - D_{pq}^\beta S_{pq}) \quad (4.91)$$

unde  $D_{pq}^{\alpha, \beta}$  conduce la o analiză a populației de spin  $\alpha$  sau  $\beta$  comparabilă cu analiza Mulliken.

Densitatea de spin atomică se va scrie simplu :

$$P_A^S = P_A^\alpha - P_A^\beta \quad (4.92)$$

și

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2} \sum_A P_A^S \quad (4.93)$$

Este, de asemenea, interesantă definirea unei densități orbitale de spin prin :

$$D_p^s = P_p^x - P_p^s \quad (4.94)$$

unde

$$P_p^{\alpha,s} = \sum_q D_{pq}^{\alpha,s} S_{pq} \quad (4.95)$$

În figura 4.3 și tabelul 4.1 este prezentat un exemplu de rezultate obținute pentru  $\text{CH}_3$  prin aplicarea metodei Hartree-Fock nerestrictive. Foarte important de subliniat faptul că există o foarte mare diferență între rezultatele obținute în calculele restrictive și cele nerestrictive pentru sistemele strat-deschis, deoarece densitatea de spin se reduce în RHF la densitatea orbitalelor simplu ocupate, în timp ce în UHF toate orbitalele vor contribui la proprietățile de spin.

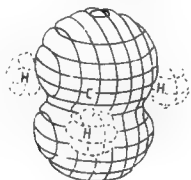


Fig. 4.3. — Densitatea de spin a radicalului metil în spațiul tridimensional (STO-3G).

Tabelul 4.1

Proprietățile de spin ale radicalului metil (4-31G)

Atom (A)	Orbital atomic (p)	$P_p^x$	$P_p^s$	$P_p^s$	$P_A^s$	$\rho^s(A)$
H	1s	0,3695	0,4775	-0,1080	-0,1080	-0,034
C	1s	0,9980	0,9977	0,0003	—	—
	2s	0,7560	0,5880	0,1680	—	—
	2p <sub>x</sub> ( $\pi$ )	1,0000	0,0000	1,0000	—	—
	2p <sub>y</sub>	0,5688	0,4910	0,0780	—	—
	2p <sub>z</sub>	0,5688	0,4910	0,0780	1,3243	0,229

#### 4.2.2.5. Momentul de dipol

Desecori, moleculele neutre prezintă un moment electric de dipol permanent. Acesta apare ca urmare a faptului că centrul sarcinilor corespunzător distribuției electronice nu coincide cu acela al sarcinilor nucleelor.

Momentul de dipol este definit în mod clasic prin relația :

$$\mu = Q(\langle r_N \rangle - \langle r_e \rangle) \quad (4.96)$$

unde  $Q$  este sarcina totală a electronilor (sau nucleelor), iar  $\langle r_N \rangle$  și  $\langle r_e \rangle$  sunt centrele sarcinilor nucleelor, respectiv ale electronilor. Operatorii utili-

zați sint în mod evident operatorii de poziție și valoarea momentului de dipol va fi dată de :

$$\langle \mu \rangle = Q \langle r_N \rangle - \int_{r=1}^{\infty} r \gamma(r r') dr \quad (4.97)$$

unde

$$\langle r_N \rangle = \frac{\sum_{j=1}^N Z_j r_j}{\sum_{j=1}^N Z_j} \quad (4.98)$$

Atita timp cit nu apare o dependență de spin poate fi utilizată matricea de densitate redusă.

În aproximația Hartree-Fock-Roothaan, relația (4.97) devine :

$$\langle \mu \rangle = Q \langle r_N \rangle - \sum_{i=1}^N \tau_i \int \phi_i^*(r) r \phi_i(r) dr \quad (4.99)$$

sau

$$\langle \mu \rangle = Q \langle r_N \rangle - \sum_p \sum_q D_{pq}^{HF} \int r \phi_p^*(r) r \phi_q(r) dr \quad (4.100)$$

Momentul de dipol prezintă un interes particular dacă se are în vedere variația de energie datorită unei perturbații mici a hamiltonianului (cum ar fi, de exemplu, acțiunea unei sarcini test infinitezimale). Acest lucru poate fi analizat de obicei cu ajutorul teoriei perturbațiilor [8]. Totuși, unele informații se pot obține cu ajutorul matricei de densitate de ordinul întâi, presupunind că această perturbație statică acționează numai asupra distribuției electronice și nu are nici un efect asupra repulsiei mutuale dintre electroni (adică asupra matricei de densitate de ordinul al doilea). Dacă potențialul se dezvoltă în serie :

$$V = V_0 + \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_0 \bar{r} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_0 \bar{r}^2 + \dots \quad (4.101)$$

atunci :

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left( \frac{\partial V}{\partial r} \right)_0 \left[ \int_{r=1}^{\infty} \bar{r} \gamma(r r') dr + \sum_{j=1}^N Z_j \bar{r}_j \right] + \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_0 \left[ \int_{r=1}^{\infty} \bar{r}^2 \gamma(r r') dr + \sum_{j=1}^N Z_j \bar{r}_j^2 \right] \end{aligned} \quad (4.102)$$

Primul termen din dreapta conține contribuția momentului de dipol, iar al doilea termen pe cea a momentului de cuadripol.

În această relație contribuțiile termenilor superiori au fost neglijate, deși ele pot fi calculate ușor.

Expresia (4.102) se obține prin dezvoltarea în termeni de multipoli a distribuției particulelor.

#### 4.2.2.6. Potențialul electrostatic molecular

Vom considera acum o altă proprietate, care deși nu este observabilă experimental, prezintă un interes deosebit pentru chimiști, și anume potențialul electrostatic.

Să considerăm că o moleculă este perturbată datorită unei sarcini punctiforme unitare localizate în spațiu în punctul M. Energia de interacție dintre această sarcină punctiformă și distribuția de sarcină moleculară este dată de :

$$V(M) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{JM}} + \int_{r'=r} \frac{1}{r_M} \gamma(r, r') dr \quad (4.103)$$

Această valoare va fi pozitivă sau negativă după cum între sarcină și moleculă va apărea o repulsie sau atracție. Ea va simula interacția cu un proton sau un alt agent electrofil, relevând, într-o primă aproximație, regiunile nucleofile și electrofile din vecinătatea moleculei.

Energia de interacție  $V(M)$ , denumită în mod obișnuit potențial electrostatic molecular, poate fi direct calculată (fără a considera o dezvoltare în termeni de multipoli) pentru o rețea completă de puncte, aleasă în mod adecvat. Acest lucru nu este foarte dificil, avînd în vedere faptul că formula (4.103) poate fi exprimată în aproximația Hartree-Fock sau Roothaan sub forma :

$$V(M) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{JM}} + \sum_i n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{r_M} \right| \phi_i \right\rangle \quad (4.104)$$

sau

$$V(M) = \sum_J \frac{Z_J}{r_{JM}} + \sum_p \sum_q D_{pq}^{HF} \left\langle \chi_p \left| -\frac{1}{r_M} \right| \chi_q \right\rangle \quad (4.105)$$

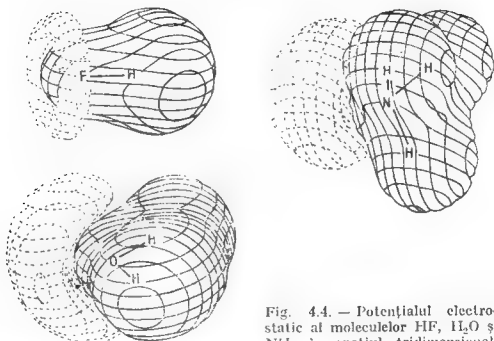


Fig. 4.4. — Potențialul electrostatic al moleculelor HF, H<sub>2</sub>O și NH<sub>3</sub> în spațiul tridimensional.

Integralele din expresia (4.105) sint identice cu acelea necesare calculului energiei de atracție nucleară. În figura 4.4 sint redată în spațiu

cîteva potențiale moleculare electrostatice (pentru HF, H<sub>2</sub>O și NH<sub>3</sub>). Mai multe detalii privind acest concept pot fi găsite în articolul de referință al lui Serocco și Tomasi [9].

Desigur că pot fi calculate multe alte proprietăți de „ordinul întâi”, dar considerăm inutil să le analizăm pe toate atît timp cît cititorul interesat poate afla mult mai multe detalii consultînd articolele de specialitate.

### 4.2.3. Proprietăți bielectronice

Multe dintre proprietăți sînt dependente de distanțele interelectronice, ceea ce face necesară evaluarea explicită a matricei de densitate de ordinul al doilea. Energia este numai una dintre proprietăți și ea va fi analizată pe scurt în această lucrare.

Formula (4.49) reprezintă o expresie explicită a energiei utilizînd formalismul matricelor de densitate. Această expresie poate fi transcrisă în aproximația Hartree-Fock sub forma :

$$E = H_0 + \int_{x'_1=x_1} h^N(1) \gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) dx + \\ + \frac{1}{2} \int_{x'_1=x_1} \int_{x'_2=x_2} \left( \frac{1 - P_{12}}{r_{12}} \right) \gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) \gamma^{\text{HF}}(x_2 x'_2) dx_1 dx_2 \quad (4.106)$$

unde :

$$h^N(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_J \frac{Z_J}{r_{1J}} \quad (4.107)$$

Termenii

$$\frac{1}{2} \frac{1}{r_{12}} \quad \text{și} \quad -\frac{1}{2} \frac{P_{12}}{r_{12}} \quad (4.108)$$

sînt responsabili pentru contribuțiile bielectronice coulombiene și de schimb. Ecuația (4.106) poate fi rearanjată sub forma :

$$E = H_0 + \int_{x'_1=x_1} \left[ h^N(1) + \frac{1}{2} \int_{x'_2=x_2} \left( \frac{1 - P_{12}}{r_{12}} \right) \gamma^{\text{HF}}(x_2 x'_2) dx_2 \right] \gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1) dx_1 \quad (4.109)$$

unde expresia dintre paranteze este tocmai operatorul Hartree-Fock.

Exprimînd  $\gamma^{\text{HF}}(x_1 x'_1)$  ca în (4.86) și integrînd după variabilele de spin, se poate obține pentru sistemele strat-închis ( $\gamma^2(rr') = \gamma^{\uparrow\uparrow}(rr') = \gamma^{\downarrow\downarrow}(rr')$ ), expresia :

$$E = H_0 + \int_{r'_2=r_2} \left[ 2h^N(1) + \int_{r'_1=r_1} \left( \frac{2 - P_{12}}{r_{12}} \right) \gamma(r_2 r'_2) dr_2 \right] \gamma(r_1 r'_1) dr_1 \quad (4.110)$$

Cum în acest caz :

$$\gamma(r_1 r'_1) = \sum_i \phi_i(r_1) \phi_i^*(r'_1) \quad (4.111)$$



atunci

$$E = H_0 + 2 \sum_i \langle \phi_i | h^N | \phi_i \rangle + 2 \sum_i \sum_j \langle \phi_i | J_j | \phi_i \rangle - \sum_i \sum_j \langle \phi_i | K_j | \phi_i \rangle \quad (4.112)$$

unde :

$$J_j = \int \phi_j^*(r_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(r_2) dr_2 \quad (4.113)$$

și

$$K_j = \int \phi_j^*(r_2) \frac{P_{12}}{r_{12}} \phi_j(r_2) dr_2 \quad (4.114)$$

sau

$$E = H_0 + 2 \sum_i \langle \phi_i | h^N | \phi_i \rangle + \sum_i \sum_j 2 \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle - \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \quad (4.115)$$

Această expresie este în mod obișnuit scrisă ca :

$$E = H_0 + 2 \sum_i \varepsilon_i^N + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.116)$$

Observind că valorile proprii operatorului Fock sînt :

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^N + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.117)$$

energia mai poate fi scrisă în :

$$E = H_0 + 2 \sum_i \varepsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4.118)$$

iar în final :

$$E = H_0 + \sum_i (\varepsilon_i^N + \varepsilon_i) \quad (4.119)$$

Toate aceste formule sînt folositoare în funcție de informația dorită sau dată.

Cum în aproximația LCAO :

$$\gamma(r_1 r'_1) = \sum_p \sum_q \sum_i C_{ip} C_{iq} \chi_p(r_1) \chi_q^*(r'_1) = \sum_p \sum_q D_{pq} \chi_p(r_1) \chi_q^*(r'_1) \quad (4.120)$$

atunci

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} \langle \chi_p | h^N | \chi_q \rangle + 2 \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \times \\ \times \left\langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_s \chi_q \right\rangle - \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} \left\langle \chi_p \chi_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q \chi_s \right\rangle \quad (4.121)$$

sau

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} h_{pq}^N + \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} (2\langle pq | rs \rangle - \langle ps | qr \rangle) \quad (4.122)$$

Analog cu (4.118) și (4.119) această expresie poate fi de asemenea scrisă ca :

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q 2D_{pq} h_{pq} - \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s D_{pq} D_{rs} (2\langle pq | rs \rangle - \langle ps | qr \rangle) \quad (4.123)$$

$$E = H_0 + \sum_p \sum_q D_{pq}(h_{pq}^N + h_{pq}) \quad (4.124)$$

Trebuie reamintit faptul că  $D_{pq}$ , așa cum a fost definit, nu include numărul de ocupare a orbitalului molecular, ceea ce conduce la apariția coeficientului 2 în unele relații. Este evidentă relația :

$$D_{pq}^{\text{HF}} = 2D_{pq} \quad (4.125)$$

Odată stabilită expresia energiei pentru o stare electronică dată, ne vom îndrepta atenția către alte proprietăți energetice, de exemplu energiile de tranziție, potențialele de ionizare și afinitățile electronice. Și în aceste cazuri, rezultatele vor fi diferite depinzând de gradul de aproximație al funcției de undă. În cele ce urmează ne vom limita la modelul Hartree-Fock plecând de la o configurație de strat-închis. Alte proprietăți energetice de interes, cum ar fi energiile de reacție, energiile de izomerizare, energiile de activare etc., vor fi analizate mai târziu.

#### 4.2.4. Energia stărilor excitate și ionizate

Plecind de la o funcție de undă exprimată în termeni de orbitale moleculare, putem construi funcții de undă excitate, aproximative, fără a repeta calculul variațional, schimbând numai ocuparea orbitalilor și utilizând funcții de spin corespunzătoare stării de spin dorite. În felul acesta pot fi obținute următoarele funcții pentru stările excitate de singlet sau triplet și pentru ionii pozitivi sau negativi :

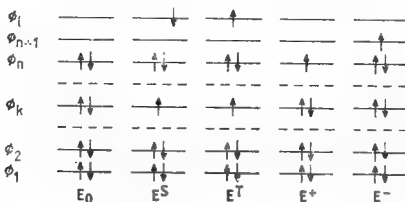
$$\begin{aligned} \Psi^S = \frac{1}{\sqrt{2}} [ & |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots \phi_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n)| - \\ & - |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \bar{\phi}_i \phi_i \dots \phi_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n)| ] \end{aligned} \quad (4.126)$$

$$\begin{aligned} \Psi^T(S_z = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} [ & |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_i \bar{\phi}_i \dots \bar{\phi}_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n)| + \\ & + |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \bar{\phi}_i \phi_i \dots \bar{\phi}_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n)| ] \end{aligned} \quad (4.127)$$

$$\Psi^+ = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_n(2n-1)| \quad (4.128)$$

$$\Psi^- = |\phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_n(2n-1) \bar{\phi}_n(2n) \phi_{n+1}(2n+1)| \quad (4.129)$$

Configurațiile corespunzătoare pot fi reprezentate prin următoarele diagrame energetice:



Energiile asociate acestor configurații pot fi calculate utilizând relația (4.109) cu o integrare corespunzătoare după spin. Se poate arăta că:

a) Energiile de excitare corespunzătoare stării de singlet și triplet sînt respectiv:

$$\Delta E^S = E^S - E_0 = \varepsilon_i - \varepsilon_k - J_{ki} + 2K_{ki} \quad (4.130)$$

$$\Delta E^T = E^T - E_0 = \varepsilon_i - \varepsilon_k - J_{ki} \quad (4.131)$$

Deoarece  $K_{ki}$  este o valoare pozitivă rezultă, conform regulii lui Hund, că starea de triplet este mai coborîtă energetic decît starea de singlet corespunzătoare.

b) Primul potențial de ionizare este dat de:

$$IP = E^+ - E_0 = -\varepsilon_n \quad (4.132)$$

Această relație se poate demonstra ușor:

$$E^+ = 2 \sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon_i^N - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-1} (2J_{ij} - K_{ij}) + (\text{contribuția stratului închis})$$

$$+ \varepsilon_n^N + \sum_{j=1}^{n-1} (2J_{nj} - K_{nj}) \quad (\text{contribuția stratului deschis}) \quad (4.133)$$

$$E^+ - E_0 = -\varepsilon_n^N - \sum_{j=1}^{n-1} (2J_{nj} - K_{nj}) - (2J_{nn} - K_{nn}) = -\varepsilon_n \quad (4.134)$$

Astfel, presupunînd că orbitalele moleculare pentru ion și moleculă sînt identice, primul potențial de ionizare este egal cu energia cu semn schimbat a ultimului orbital molecular ocupat (HOMO). Aceasta reprezintă teorema lui Koopman și este valabilă indiferent de orbitalul din care s-a extras electronul.

c) Afinitatea electronică a moleculei este dată de :

$$EA = E^- - E_0 = \epsilon_{n+1} \quad (4.135)$$

relație ce reprezintă echivalentul formulei precedente și poate fi ușor demonstrată.

Astfel, într-o primă aproximație ne putem face o idee privind unele proprietăți energetice, dar trebuie subliniat faptul că orbitalele moleculare pentru speciile excitate și ionizate nu au fost corelate, deși efectele de corelație datorate metodei Hartree-Fock nu sînt neglijabile. Pentru a obține rezultate mai bune privind aceste proprietăți sînt necesare calcule mult mai sofisticate (de exemplu, introducerea unui număr mare de configurații în calculul CI).

#### 4.2.5. Nivelele energetice de rotație și vibrație

Să revenim la ecuația (4.6) și să considerăm funcția nucleară și nivelele energetice corespunzătoare, în cazul cel mai simplu al moleculei diatomice. Problema generală a mișcării nucleelor într-o moleculă poliatomică și într-o supermoleculă va fi discutată riguros în ultima parte a acestei cărți.

Pentru o moleculă diatomică, ecuația undelor care descrie mișcarea de translație, rotație și vibrație a nucleelor poate fi scrisă sub forma :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2 + u(A,B) \right] \phi(A,B) = W\phi(A,B) \quad (4.136)$$

Această ecuație este formal identică cu ecuația lui Schrödinger pentru atomul de hidrogen și poate fi rezolvată într-un mod similar (vezi paragraful 1.2.1). Prin aplicarea teoremei centrului de greutate, ecuația (4.136) poate fi separată în două ecuații, din care vom descrie mișcarea de translație a sistemului, iar cealaltă, mișcarea sa internă. Prima ecuație este ecuația lui Schrödinger pentru „o particulă într-o cutie” :

$$-\frac{\hbar^2}{2(M_A + M_B)} \nabla_{xyz}^2 F(xyz) = \epsilon_T F(xyz) \quad (4.137)$$

unde  $xyz$  sînt coordonatele carteziene ale centrului de greutate al moleculei.

Pentru o cutie avînd forma unui cub cu latura  $a$ , nivelele de energie de translație depind de trei numere cuantice ( $n_1, n_2, n_3$ ), după relația simplă :

$$\epsilon_T(n_1 n_2 n_3) = \frac{\hbar^2}{8(M_A + M_B)a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (4.138)$$

Ecuatia lui Schrödinger care descrie mișcarea internă a moleculei are forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{xyz}^2 \chi(xyz) + u(xyz) \chi(xyz) = \varepsilon \chi(xyz) \quad (4.139)$$

unde  $xyz$  sînt coordonatele relative, iar  $\mu$  este masa redusă a sistemului.

În plus :

$$W = \varepsilon_r + \varepsilon \quad (4.140)$$

Ecuatia (4.139) poate fi scrisă și sub forma :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} L \right) \chi(r\theta\phi) + u\chi(r\theta\phi) = \varepsilon \chi(r\theta\phi) \quad (4.141)$$

unde  $r$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  sînt coordonatele polare ale unui nucleu în raport cu celălalt luat ca origine, iar  $L$  este operatorul Laplace :

$$L = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (4.142)$$

Ecuatia mișcării interne (4.141) poate fi rezolvată numai în cazul în care energia potențială  $u = u(r)$  a fost obținută anterior.

#### 4.2.5.1. Separarea mișcării de rotație de cea de vibrație

Soluțiile aproximative ale ecuației (4.141) pot fi obținute dacă se neglijează interacția dintre mișcarea de rotație și vibrație. Pentru a studia numai mișcarea de rotație se poate considera (de exemplu) :

$r = r_e$  (distanța de echilibru dintre A și B)

Pe de altă parte, nivelele de energie vibraționale pure pot fi obținute dacă se iau valori fixe pentru unghiurile  $\theta$  și  $\phi$ .

Dacă se ia  $r = r_e$ , ecuația (4.141) devine :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} L Y(\theta, \phi) = [\varepsilon_R - u(r_e)] Y(\theta, \phi) \quad (4.143)$$

și reprezintă ecuația lui Schrödinger pentru rotatorul rigid. Rezultă că :

$$\varepsilon_R - u(r_e) = K(K+1) \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \quad (4.144)$$

sau

$$\varepsilon_R(K) = K(K+1) \frac{\hbar^2}{2I_e} + u(r_e) \quad (4.145)$$

unde  $K$  este numărul cuantic de rotație ( $K = 0, 1, 2, \dots$ ), iar  $I_e = \mu r_e^2$  este momentul de inerție în starea de echilibru a moleculei.

Luind  $\theta$  și  $\phi$  constante și presupunind o lege de tip Hooke pentru energia potențială :

$$u(r) = \frac{k}{2} (r - r_e)^2 \quad (4.146)$$

ecuația (4.141) poate fi redusă la ecuația lui Schrödinger pentru oscilatorul armonic ale cărui nivele de energie sînt date de relația bine cunoscută :

$$\varepsilon_v(v) = \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (4.147)$$

Se obține o expresie foarte simplă pentru nivelele de energie ale moleculelor diatomice :

$$W = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_v + u(r_e) \quad (4.148)$$

care poate fi scrisă explicit pentru starea electronică fundamentală sub forma :

$$W_0(n_1 n_2 n_3 h\nu) = \frac{\hbar^2}{8(M_A + M_B)a^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) + K(K+1) \frac{\hbar^2}{2I_e} + \left( v + \frac{1}{2} \right) h\nu + u_0(r_e) \quad (4.149)$$

#### 4.2.5.2. Rezolvarea corectă folosind un anumit tip de potențial

Ecuația undelor pentru rotația și vibrația moleculei diatomice (4.141) poate fi separată în două ecuații, dintre care una conține numai variabile unghiulare, iar cealaltă numai variabila radială. Prima ecuația poate fi scrisă :

$$L^2 Y = -K(K+1)Y \quad (4.150)$$

unde

$$Y = Y_{KM}(\theta, \phi) \quad (4.151)$$

sînt armonicele sferice, iar  $K$  și  $M$  joacă același rol ca și numerele cuantice azimutale și magnetice din cazul atomului de hidrogen. Aceste numere cuantice au valorile :

$$K = 0, 1, 2, \dots \text{ și } M = -K, -(K+1), \dots, K-1, K \quad (4.152)$$

Ecuația radială are forma :

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left[ \frac{2\mu}{\hbar^2} (\varepsilon - u) - \frac{K(K+1)}{r^2} \right] R = 0 \quad (4.153)$$

și

$$\chi(R\theta\phi) = R(r)Y_{KM}(\theta, \phi) \quad (4.154)$$

Pentru rezolvarea ecuației radiale (4.146) pot fi utilizate diferite funcții pentru energia potențială. Funcția  $u(r)$  poate fi obținută numeric prin rezolvarea ecuației electronice (4.5) pentru diferite configurații nucleare și reprezentarea sa analitică poate fi, în general, ușor obținută. Din păcate, ecuația radială poate fi rezolvată analitic numai pentru modele simple ale energiei potențiale, cum ar fi potențialul armonic sau potențialul Morse. Pentru deplasări mici ale nucleelor de la poziția lor de echilibru poate fi presupusă o funcție a energiei potențiale dată de legea lui Hooke (4.146), unde  $k$  reprezintă constanta de forță și care este egală cu derivata de ordinul doi a potențialului pentru distanța de echilibru  $r = r_e$ :

$$k = \left( \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} \quad (4.155)$$

Valoarea lui  $k$  poate fi ușor obținută utilizând o curbă a energiei potențiale dedusă din soluțiile ecuației electronice. Prin introducerea în ecuația radială a potențialului armonic se obțin nivelele energetice de rotație-vibrație pentru starea fundamentală a moleculei diatomice:

$$\epsilon_{K,v} = K(K+1) \frac{\hbar^2}{2I_e} + \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_e - \frac{K^2(K+1)^2 \hbar^4}{8\pi^2 \nu_e^2 I_e^3} + u_0 \quad (4.156)$$

unde:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left( \frac{k}{\mu} \right)} \quad (4.157)$$

este frecvența proprie de vibrație a moleculei. În ecuația (4.156) primul termen reprezintă energia de rotație a rotorului rigid, cel de-al doilea energia de vibrație a oscilatorului armonic, iar al treilea este un termen de interacție care dă seama de deformarea moleculei datorită rotației

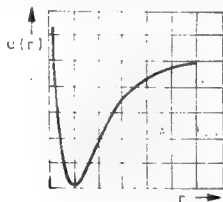


Fig. 4.5. — Funcția Morse.

Potențialul armonic nu conduce la rezultate satisfăcătoare pentru deformări mari ale moleculei. Curbă de tip Morse redă mai bine funcția energiei potențiale calculate, luând în considerare anarmonicitatea vibrației. Funcția Morse:

$$u(r) = D[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 \quad (4.158)$$

este reprezentată în figura 4.5.

Constantele  $D$  și  $a$  pot fi calculate din date teoretice sau experimentale;  $D$  reprezintă energia de disociere electronică, iar pentru  $a$  se poate arăta ușor că ia forma explicită :

$$a = \sqrt{\left(\frac{k}{2D}\right)} \quad (4.159)$$

În cazul utilizării potențialului Morse, soluțiile ecuației radiale pot fi scrise, folosind notațiile spectroscopice moleculare, în forma :

$$\begin{aligned} \epsilon_{k,v} = hc \left[ \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \tilde{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + K(K+1)B_e + \right. \\ \left. + D_e K^2(K+1)^2 - z_v \left( v + \frac{1}{2} \right) K(K+1) \right] \end{aligned} \quad (4.160)$$

în care :

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_e &= \frac{\nu_e}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} = \frac{a}{2\pi c} \sqrt{\left(\frac{2D}{\mu}\right)} \\ x_e &= \frac{hc\nu_e}{4D} \\ B_e &= \frac{h^3}{8\pi^2 I_e c} \\ D_e &= \frac{h}{128\pi^3 \mu^3 \tilde{\nu}_e^2 c^3 r_e^6} \\ \alpha_e &= \frac{3h^2 \tilde{\nu}_e}{16\pi^2 \mu r_e^2 D} \left( \frac{1}{ar_e} - \frac{1}{a^2 r_e^2} \right) \end{aligned} \quad (4.161)$$

Termenii care intervin în ecuația (4.160) sînt :

- a) energia de vibrație a oscilatorului armonic,
- b) un termen de anarmonicitate,
- c) energia de rotație a rotatorului rigid,
- d) un termen care ia în considerare deformarea moleculei datorată rotației;
- e) un termen real de interacție a rotației și vibrației.

Nivelele energetice date de ecuația (4.160) sînt reprezentate în figura 4.6. Cîteva dintre reprezentările cantitative ale acestui formalism vor fi analizate în ultimul paragraf.



Detalii în plus privind calculul nivelelor energetice de vibrație- rotație pentru moleculele diatomice pot fi găsite în multe cărți [10].

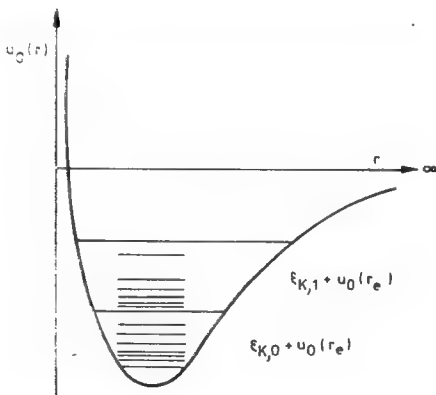


Fig. 4.6. — Reprezentarea schematică a nivelelor de energie într-o moleculă diatomică în starea electronică fundamentală.

#### 4.2.6. Proprietăți termodinamice

Pînă acum ne-am ocupat de proprietățile unor molecule izolate ipotetic. În scopul comparării rezultatelor teoretice cu cele experimentale, deseori este necesară considerarea unui ansamblu de molecule în fază gazoasă diluată (pentru a evita complicațiile interacției dintre molecule) aflat la o anumită temperatură. În cele ce urmează, vom arăta modul în care pot fi calculate câteva funcții de stare, cum ar fi energia internă și entalpia unui mol de gaz perfect, precum și modul de calcul al unei constante de echilibru.

##### 4.2.6.1. Energia internă și entalpia

Energia internă a unui sistem termodinamic aflat la temperatura  $T$  poate fi scrisă ca suma a doi termeni, astfel :

$$U(T) = U(0) + [U(T) - U(0)] \quad (4.162)$$

În această expresie, primul termen reprezintă energia internă a moleculelor la 0K, iar cel de al doilea este așa-numitul termen de corecție termică. Expresia explicită pentru  $U(T)$  poate fi dedusă în termodinamica

statistică. În cazul unei molecule diatomice acest termen poate fi scris ca :

$$U(T) = U_T + U_R + U_V + U_e \quad (4.163)$$

dacă starea de referință pentru energia de zero este considerată ca starea corespunzătoare nucleelor și electronilor separați la distanța infinită. Primii trei termeni din (4.163) reprezintă contribuția energiei de translație, rotație, respectiv vibrație și pot fi scriși sub forma :

$$U_T = \frac{3}{2} RT$$

$$U_R = \frac{2}{2} RT \quad (4.164)$$

$$U_V = N \frac{h\nu}{2} + N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

unde

$$k = \frac{R}{N} \quad (4.165)$$

este constanta lui Boltzmann, iar  $\nu$  frecvența proprie de vibrație a moleculei diatomice. Termenul :

$$N \frac{h\nu}{2} \quad (4.166)$$

este numit de obicei energie de zero (ZPE — zero point energy). De observat că acesta nu este decât diferența dintre energia de disociere electronică și cea experimentală la 0 K.

Obținem în felul acesta :

$$U(T) = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + N \frac{h\nu}{2} + N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + U_e(T) \quad (4.167)$$

Dacă temperatura nu este prea mare, atunci moleculele vor fi în starea electronică fundamentală, deci :

$$U_e(T) = U_e(0) = Nu_0(r_e) \quad (4.168)$$

și

$$U(0) = N \frac{h\nu}{2} + Nu_0(r_e) \quad (4.169)$$

În acest caz, termenul de corecție termică poate fi ușor calculat folosind relația :

$$U(T) - U(0) = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4.170)$$

În final, energia internă a unui mol de gaz perfect diatomic poate fi corelat cu energia electronică teoretică  $u_0(r_e)$ , conform relației :

$$U(T) = Nu_0(r_e) = N \frac{h\nu}{2} + [U(T) - U(0)] \quad (4.171)$$

Entalpia corespunzătoare este :

$$H(T) = U(T) + RT \quad (4.172)$$

sau

$$H(T) = Nu_0(r_e) + N \frac{h\nu}{2} + [H(T) - H(0)] \quad (4.173)$$

unde

$$H(T) - H(0) = \frac{7}{2} RT + N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (4.174)$$

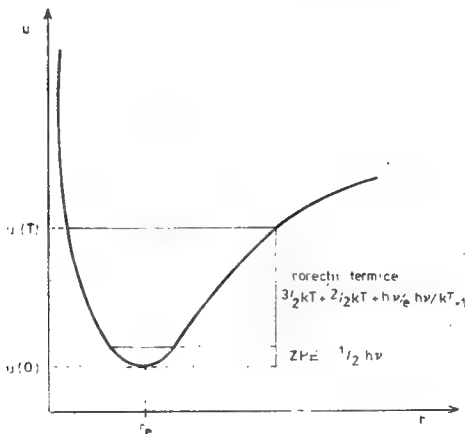


Fig. 4.7. — Diferitele contribuții la energia  $U(T)$ .

Experimental nu pot fi obținute decît diferențe ale energiei sau entalpiei, ca de exemplu căldura de reacție. Reprezentarea ecuației (4.171) este dată în figura 4.7.

#### 4.2.6.2. Constantele de echilibru

Constanta de echilibru a unei reacții în fază gazoasă este definită în termeni de presiuni parțiale prin relația bine cunoscută :

$$K_p = \exp \left( -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (4.175)$$

unde  $\Delta G^\circ$  este energia liberă standard Gibbs a unei reacții chimice, ce poate fi calculată folosind entalpiile libere standard molare  $G^\circ$  pentru toți componenții amestecului gazos. Aceste mărimi pot fi corelate cu funcțiile corespunzătoare de partiție în condiții de presiune standard prin :

$$G^\circ = U^\circ(0) - RT \ln \frac{Z^\circ}{N} \quad (4.176)$$

unde :

$$Z^\circ = \sum_j \omega_j e^{-\Delta \varepsilon_j / kT} \quad (4.177)$$

$\omega_j$  fiind gradul de degenerare al nivelului  $j$ , a cărui energie relativă este  $\Delta \varepsilon_j = \varepsilon_j - \varepsilon_0$ . Astfel se poate scrie :

$$\Delta G^\circ(T) = \sum_i k_i N_i \left[ U_i^\circ(0) - RT \ln \frac{Z_i^\circ}{N} \right] \quad (4.178)$$

unde  $N_i$  este coeficientul stoechiometric al componentului  $i$ , iar  $k_i = +1$  pentru produși și  $-1$  pentru reactanți. În consecință :

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta U^\circ(0) - RT \ln \prod_i \left( \frac{Z_i^\circ}{N} \right)^{k_i N_i} \quad (4.179)$$

și

$$K_p(T) = \prod_i \left( \frac{Z_i^\circ}{N} \right)^{k_i N_i} \exp \left( -\frac{\Delta U^\circ(0)}{RT} \right) \quad (4.180)$$

Căldura de reacție la 0 K,  $\Delta U^\circ(0)$ , poate fi ușor obținută din rezultate teoretice. De exemplu, pentru echilibrul de schimb izotopic :



căldura de reacție este :

$$\Delta U^\circ(0) = \frac{N\hbar}{2} (2\nu_{AB} - \nu_{A_2} - \nu_{B_2}) + N(2u_{AB} - u_{A_2} - u_{B_2}) \quad (4.182)$$

În acest caz particular, cel de-al doilea termen se anulează deoarece  $A_2$ ,  $B_2$  și  $AB$  au aceeași energie electronică  $u_0(r_e)$ .

Funcțiile de partiție pentru fiecare component pot fi de asemenea calculate din proprietăți moleculare estimate teoretic, cum ar fi  $I_e$  și  $v$ . Exemple numerice vor fi date în paragraful 5.4.

## Bibliografie

1. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, *Quantum Chemistry. Methods and Applications*, Interscience, 1959, p. 470.
2. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
3. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
4. Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), Chemistry Department Room 204, Indiana University, Bloomington, Indiana 47401, U.S.A.
5. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
6. J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2827 (1964); A. Hardisson, J. E. Harriman, *J. Chem. Phys.*, **46**, 2639 (1967); R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, New York, 1976; E. R. Davidson, *Reduced Density Matrices in Quantum Chemistry*, Academic Press, London, New York, 1976.
7. I. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **57**, 5076 (1972); K. R. Roby, *Mol. Struct.*, **27**, 81 (1974).
8. P. Swannstrom, F. Hegelund, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 299. R. McWeeny, B. T. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, New York, 1976, pp. 200—230.
9. E. Scrocco, J. Tomasi, *Topics in Current Chemistry*, **42**, 95 (1973).
10. L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill, 1935; G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 1, Van Nostrand, 1950.

## Aplicații ale calculelor chimiei cuantice

### 5.1. Seturi atomice și moleculare de bază

Pînă acum, am prezentat funcții de undă construite cu ajutorul orbitalelor și orbitale dezvoltate după funcții de bază, fără a spune nimic despre tipurile funcțiilor de bază. Scopul acestui paragraf este acela de a familiariza cititorul cu aceste funcții și de a da cîteva reguli simple ce trebuie urmate în alegerea funcțiilor de bază adaptate naturii problemei ce urmează a fi rezolvată.

Totuși ne vom limita numai la funcțiile monoelectronice, lăsînd la o parte funcțiile corelate, funcțiile de grup și altele de felul acestora. Vom considera funcțiile care de obicei sînt utilizate în calculele *ab initio* de tip Hartree-Fock, care pot fi sau nu, urmate de interacția configurațională.

#### 5.1.1. Cîteva considerații matematice

Principala problemă constă în a găsi o aproximație cît mai bună a orbitalelor moleculare sub forma unei combinații liniare a unui set de funcții  $\chi$  dat :

$$\phi(\vec{x}) = \sum_{p=1}^{m \rightarrow \infty} C_p \chi_p(\vec{x}) \quad (5.1)$$

unde  $m$  este dimensiunea setului complet de bază, care în cazul nostru este infinit. Se poate sublinia faptul că funcțiile proprii ale atomului de hidrogen sînt cunoscute și formează un set complet, astfel că ele ar putea constitui o alegere convenabilă, atîta timp cît nu ar trebui inclusă în acest set și partea de continuu, ceea ce complică mult problema. De aceea, setul trebuie trunchiat la un număr limitat de funcții, ceea ce introduce posibilitatea apariției unui minim fals și a problemelor de convergență.

Dacă vom limita setul de bază, vor trebui găsite acele funcții care să se potrivească cît mai bine funcției  $\phi(\vec{x})$ ; cu alte cuvinte, setul de bază trebuie să fie cît mai complet posibil, dar în același timp numărul funcțiilor să fie cît mai mic pentru a evita calcule inutile. Astfel :

$$\phi(\vec{x}) \simeq \phi_m(\vec{x}) = \sum_{p=1}^m C_p \chi_p(\vec{x}) \quad (5.2)$$

Modul cel mai natural de a găsi coeficienții  $C_p$  este acela de a minimiza abaterile medii pătratice :

$$D = \int_a^b |\phi(\bar{x}) - \phi_m(\bar{x})|^2 d\bar{x} \quad (5.3)$$

Derivata de ordinul întâi a lui  $D$  în raport cu fiecare coeficient  $C_p$  conduce la un set de ecuații a căror soluții dau cei mai buni coeficienți (presupunind că derivata de ordinul doi asigură obținerea unui minim).

Numărul funcțiilor necesare poate fi determinat la fixarea a priori a unei limite pentru  $D$ . Această metodă prezintă totuși câteva dezavantaje : într-adevăr, funcția  $\phi(\bar{x})$  trebuie să fie cunoscută, ceea ce se întâmplă rar în cazul calculelor moleculare ; pe de altă parte, această fitare a funcției se realizează numai „în medie”, ceea ce înseamnă nu numai că valorile particulare ale funcției pot fi mult diferite de valorile reale, dar și că această fitare poate fi îmbunătățită pe anumite domenii de interes pentru problema studiată, în defavoarea altor regiuni (de exemplu, în apropierea unui nucleu sau la depărtare foarte mare).

De asemenea, trebuie luate precauții în rezolvarea unei alte probleme ce se poate ivi. Astfel, pentru a îmbunătăți concordanța, se adaugă în unele cazuri o funcție  $\chi$  în plus : aceasta trebuie să fie liniar independentă față de celelalte, deoarece determinantul asociat matricei metrice :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\bar{x}) \chi_q(\bar{x}) d\bar{x} \quad (5.4)$$

va fi zero sau aproape nul în cazul unei dependențe liniare aproximative. Un mod de a depăși această dificultate este acela propus de Löwdin [1] și constă într-o „ortogonalizare canonică”, obținută printr-o diagonalizare a matricei metrice și îndepărtarea valorilor proprii mai mici decât o valoare mică arbitrar aleasă. Aceasta permite o îmbunătățire a setului de bază prin excluderea funcțiilor nedorite. Acest aspect va fi discutat ulterior împreună cu alte transformări ale setului de bază.

### 5.1.2. Orbitale atomice și funcții de bază

Deoarece moleculele sînt formate din atomi, iar aceștia sînt bine cunoscuți atât teoretic cît și experimental, este cu totul normal să studiem mai întâi atomii și apoi să încercăm să transpunem informațiile obținute, la molecule. Întrucît literatura privind seturile de bază este deosebit de bogată, nu considerăm necesară o descriere în detaliu și vom reaminti doar cîteva din caracteristicile importante ale acestor seturi.

În primul rînd funcțiile proprii pentru atomul de hidrogen sînt bine cunoscute ; de asemenea, sînt cunoscute, deși numai numeric, orbitalele Hartree-Fock pentru atomi. Deși multe tipuri de funcții au fost folosite și descrise [2] sub forma unei dezvoltări de tipul (5.2), ne vom limita la orbitalele utilizate în mod obișnuit, cum ar fi orbitalele de tip Slater (STO)

și de tip gaussian (GTO), analizând avantajele și dezavantajele utilizării lor. În atomi, datorită simetriei sferice, funcțiile vor conține o parte radială și una unghiulară, ultima fiind dată de armonicele sferice  $Y_{lm}(\theta, \Phi)$ . Astfel, vom scrie un orbital atomic în forma :

$$\chi_{nlr}(r\theta\Phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta\Phi) \quad (5.5)$$

iar diferitele tipuri de orbitale vor diferi prin forma funcției radiale  $R$ . De asemenea, funcțiile de bază utilizate vor încerca, pe cât posibil, să satisfacă condițiile impuse de particularitățile prezentate de orbitalele atomice în apropierea nucleului (de exemplu o inflexiune).

#### 5.1.2.1. Orbitale de tip Slater (STO)

Un prim tip de dependență radială este dată de așa-numitele orbitale Slater :

$$R_n(r) = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{(2n!)^{1/2}} * r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (5.6)$$

Acste funcții provin de la un potențial de forma :

$$V(r) = -\frac{\xi n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (5.7)$$

și depind atât de  $r$  cât și de un parametru nelinier  $\xi$ . Acesta va fi de o importanță deosebită în optimizarea funcției, putînd fi adăugat ca un parametru variațional în determinarea celor mai buni coeficienți. Se poate observa că pentru  $l = n - 1$ , potențialul (5.7) este proporțional cu  $r^{-1}$  și funcțiile sînt identice cu funcțiile hidrogenoidului. Și mai mult, aceste funcții prezintă inflexiuni în apropierea originii și sînt astfel adecuate pentru a descrie comportarea funcției de undă în apropierea nucleului. Din păcate, funcțiile  $s$  nu au noduri și în consecință nu sînt ortogonale; cu toate acestea ele pot fi ortogonalizate printr-un procedeu simplu. Astfel, funcțiile  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ , sînt foarte apropiate de soluțiile Hartree-Fock, dar pentru numere cuantice mai mari apar discrepante.

Deși orbitalele de tip Slater (STO) sînt importante în fitarea unor orbitale atomice, transpunerea lor la molecule nu poate fi făcută ușor, datorită dificultăților întîmpinate în evaluarea integralelor peste funcții policentrice. Informații suplimentare referitoare la acest lucru au fost date de Shavitt și Karplus [3]. În figura 5.1 sînt prezentate cîteva funcții reale de tip Slater pentru diferite valori ale lui  $n$ .

#### 5.1.2.2. Orbitale de tip gaussian (GTO)

Acste orbitale foarte utilizate au o dependență radială dată de :

$$R_n(r, \alpha) = N_\alpha r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad (5.8)$$

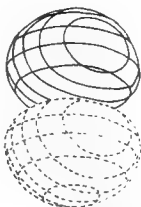


cu :

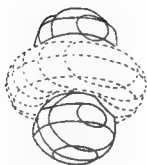
$$N_\alpha = 2^{n+1}[(2n-1)!!]^{-1/2}(2\pi)^{-1/4} \alpha^{(2n+1)/4}$$



2s



2p<sub>x</sub>(x 3)



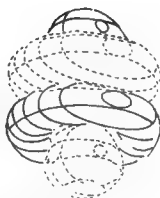
3d<sub>z</sub><sup>2</sup>



3d<sub>yz</sub>(x 4)



4f<sub>xyz</sub>(x 4)



4f<sub>z</sub><sup>3</sup>-R<sub>z</sub><sup>2</sup>(x 3)

Fig. 5.1. — Forma primelor orbitale de tip Slater.

și provin de la un potențial de forma :

$$V(r) = 2\alpha^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2} \quad (5.9)$$

Aceste funcții au marele avantaj dat de posibilitatea integrării ușoare a funcțiilor policentrice, fapt pentru care sînt în mod obișnuit uti-

lizate în calculele moleculare. Cu toate acestea, ele prezintă și unele dezavantaje importante; astfel, deoarece aceste funcții sînt mai abrupte decît STO, ele nu descriu în mod adecvat regiunile exterioare atomilor și de aceea sînt necesare mai multe GTO pentru fitarea orbitalelor atomice. Un al doilea dezavantaj important este absența punctelor de inflexiune, ceea ce afectează posibilitățile lor de a descrie proprietățile funcției de undă în apropierea nucleului. Unii autori [4] au încercat să depășească această dificultate prin adăugarea unui polinom care să conducă la apariția unei inflexiuni pentru GTO.

Cu toate acestea avantajele primează, ceea ce explică utilizarea lor în calculele moleculare. Trebuie de asemenea observat că deși relația (5.5) este convenabilă, funcțiile gaussiene nu sînt date de obicei în această formă, ci într-o formă carteziană în care armonicele sferice sînt înlocuite cu armonicele cubice [5]. În acest caz:

$$\chi_{nlm}(xyz\alpha) = N_{(nlm)} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (5.10)$$

### 5.1.2.3. Funcții lobare

Pentru a evita utilizarea armonicelor sferice, unii autori au propus alegerea funcțiilor sferice și simularea dependenței unghiulare prin suprapunerea unui număr de funcții gaussiene [6] sau Slater [7] distribuite simetric în jurul nucleului. În plus, față de parametrul  $\alpha$ , poziția funcției devine un nou parametru variațional care poate fi optimizat prin obținerea celor mai bune orbitale atomice. Deoarece integralele peste funcțiile policentrice sînt mult mai ușor de obținut, această metodă depășește dificultățile inerente folosirii STO.

Și mai mult, folosirea unei funcții de un tip unic este adecvată utilizării programelor de calcul, singura problemă rămasă fiind transpunerea la molecule.

Într-adevăr, poziția funcțiilor lobare ar trebui reoptimizată, ele fiind niște funcții adecvate numai pentru orbitalele atomice. Deseori, în molecule, aceste funcții lobare devin funcții de legătură cînd se încearcă poziționarea lor de-a lungul axelor de legătură, conferindu-le proprietatea de a deveni difuze (FSGO — Floating Spherical Gaussian Orbitals) [8].

### 5.1.3. Constrația funcțiilor de bază

Deși un singur STO dă o bună reprezentare a orbitalelor atomice, folosirea a două sau chiar a mai multe STO (patru sau cinci) va îmbunătăți foarte mult acuratețea. Pentru a face distincția între diferite niveluri de acuratețe, se poate vorbi despre un set minim de bază, un set de bază dublu zeta, triplu zeta și așa mai departe, depinzînd de numărul funcțiilor utilizate.

Dacă vom considera acum orbitale de tip gaussian (GTO), situația va fi cu totul diferită, deoarece aceste orbitale nu reprezintă o soluție naturală a unei probleme de cîmp central. De aceea, pentru a obține același grad de acuratețe ca și pentru STO, vor fi necesare mai multe funcții. Din

păcate, cu cit setul de bază va fi mai mare, cu atât timpul necesar obținerii orbitalilor va crește. Se pare totuși că rezultate de o acuratețe apropiată pot fi obținute prin contractarea funcțiilor gaussiene la noi funcții, numite orbitale contractate de tip gaussian (CGTO), redade de expresia :

$$\left\{ \chi = \sum_{p=1}^n C_p G_p = \sum_{q=1}^{n'} C'_q \left( \sum_{j=1}^{n_q} a_j^{(q)} G_j^{(q)} \right) \right. \quad (5.11)$$

Setul de funcții  $G_j^{(q)}$  este, desigur, identic cu setul de funcții  $G_p$ , numai că numărul coeficienților  $C'$  este redus drastic, coeficienții  $a_j$  fiind fixați odată pentru totdeauna. În felul acesta obținerea coeficienților variaționali nu mai constituie o problemă de calcul. Se pare că există doar o mică pierdere a gradului de libertate variațional cînd se compară seturile GTO necontractate cu setul corespunzător CGTO, timpul de calcul economisit conferind acestui ultim set o utilitate mult sporită în efectuarea calculelor moleculare.

În principal, se folosesc două scheme de contractie a funcțiilor de bază, dintre care prima minimizează energia pentru atomi, în timp ce a doua fitează, prin metoda celor mai mici pătrate, orbitalele CGTO într-o funcție de mare acuratețe. Recent această titare a fost făcută direct pentru orbitale STO [9]. Contractia poate fi realizată la orice nivel de acuratețe dorit (de exemplu set de bază minim, dublu zeta etc.); cu toate acestea, nici una dintre metodele de contractie nu va elimina comportarea necorespunzătoare a funcțiilor gaussiene în apropierea nucleului.

Introducerea diferitelor seturi de bază și contractii necesită convenții noi [10]. De obicei, în literatură, setul de bază primitiv, necontractat, este dat între paranteze rotunde, iar acela care specifică baza contractată, între paranteze pătrate; spre exemplu, un set de bază format din 8s, 4p, 1d, poate fi reprezentat prin (8, 4, 1) iar cel contractat printr-un set de bază [4, 2, 1] de tip dublu zeta mărit printr-o funcție de polarizare.

Dacă sînt prezenți atomi de hidrogen și atomi grei se vor da două tipuri diferite de informație : primul grup aflat între paranteze se referă la atomii grei, iar cel de-al doilea grup, la atomii de hidrogen. De exemplu, pentru molecula metanului se pot da următoarele tipuri de seturi de bază :

- [4, 2, 1/2, 1] — set de bază sau dublu zeta cu polarizare
- [4, 2/2] — set de bază sau dublu zeta
- [3, 2/2] — set de bază sau set de bază de valență scindat (adică un set în care corpurile atomice sînt reprezentate la nivel minim, în timp ce orbitalele de valență sînt date la nivelul dublu zeta);
- [2, 1/1] — set de bază sau minim.

Deși aceste convenții sînt mult utilizate, Pople și colab. [9] au introdus o nouă terminologie, care de asemenea, a devenit familiară. Astfel seturile de bază, de nivel minim, sînt notate prin STO-NG, înțelegînd prin aceasta că orice orbital de tip Slater este fitat cu ajutorul a  $N$  funcții gaussiene, ca de exemplu în setul de bază foarte întilnit STO-3G; seturile de bază de nivel dublu zeta sînt notate prin STO  $l$   $mn$  G, unde  $l$ ,  $m$  și  $n$  indică numărul de funcții gaussiene care fitează orbitalele corpului atomic, orbitalele de valență interioare și respectiv orbitalul de valență

exterior. De exemplu, pentru atomul de carbon poate fi folosit setul de bază STO 4-31 G și care conține 4 funcții gaussiene care descriu orbitalul 1s, 3 funcții gaussiene care descriu un set de orbitale 2s și 2p, și o singură funcție gaussiană pentru cel de-al doilea set de orbitale 2s și 2p. Deoarece atomul de hidrogen nu are orbitale de corp atomic, partea 31 G a setului de bază este suficientă pentru a-l descrie.

Polarizarea setului de bază este indicată printr-un singur asterisc (\*) cînd se adaugă centrelor grele un set de funcții *d*, sau prin două asteriscuri (\*\*) cînd se adaugă centrelor grele un set de funcții *d*, iar atomilor de hidrogen un set de funcții *p*.

Aceste funcții de polarizare constau, de obicei, dintr-o singură funcție gaussiană, cum ar fi de exemplu în cazul seturilor de bază STO 6-31 G\* și STO 6-31 G\*\*.

Cele descrise pînă acum se bazează pe faptul că funcția de undă minimizează energia; cu toate acestea, un set de bază obținut prin folosirea unui astfel de criteriu poate să descrie insuficient proprietățile la distanță scurtă sau lungă a orbitalelor. În cazul în care am fi interesați în descrierea unor asemenea proprietăți, un astfel de set nu ne-ar fi de nici un folos și vom fi obligați să utilizăm un alt set care, deși va da seama de proprietățile dorite, va conduce poate la un rezultat mai slab în ceea ce privește energia.

Astfel de orbitale sînt cunoscute [11] și pot fi obținute prin metoda celor mai mici pătrate folosind o dezvoltare cu ponderea în regiunea dorită; ceea ce conduce la înlocuirea relației (5.3) cu :

$$D = \int_0^{\infty} \left( \chi - \sum_{p=1}^n C_p G_p \right)^2 * \omega(r) r^2 dr \quad (5.12)$$

unde  $\omega(r)$  este  $r^n$ ,  $n$  fiind orice număr întreg pozitiv sau negativ. Această remarcă va căpăta importanță mai tîrziu, cînd, pentru prima dată, vom renunța la optimizările de energie în favoarea unor scopuri mult mai specifice.

#### 5.1.4. Transpunerea la molecule

Este bine cunoscut faptul că problema moleculei este cu totul diferită de cea a atomului. Într-adevăr, cînd apar mai multe centre de interes chimic, fiecare din ele trebuie bine descris, numărul funcțiilor din dezvoltare fiind mult mai mare. Pe de altă parte, o moleculă reprezintă mai mult decît o simplă juxtapunere de atomi și de aceea trebuie introdusă o mai mare flexibilitate pentru a da seama de stabilitatea moleculară. Astfel, la prima vedere, dezvoltarea (5.1) trebuie să aibă următoarele proprietăți;

a) setul de bază trebuie să fie suficient de complet pentru a asigura convergența;

b) funcțiile de bază trebuie să fie importante acolo unde sistemul molecular o cere (o localizare și o extindere adecvată a funcțiilor);

c) setul de bază trebuie să fie bine echilibrat sau, cu alte cuvinte, să găsim o reprezentare echilibrată a tuturor centrelor, care să evite favorizarea unuia în raport cu altul;

d) deoarece funcțiile pot fi răspândite oriunde, trebuie evitată dependența lor liniară aproximativă;

e) integralele necesare să fie ușor evaluabile.

Reținând aceste proprietăți, să analizăm câteva seturi de bază moleculare. În literatură [10, 12] sînt prezentate diferite seturi de bază, de la cele simple pînă la cele foarte sofisticate, atît pentru atomii uşori cît şi pentru atomii grei ai metalelor tranziţionale. Avînd în vedere o astfel de multitudine, o alegere adecvată a setului de bază poate fi făcută numai după o fixare clară a „obiectivelor” urmărite. Nu se va folosi acelaşi set de bază pentru o moleculă mică cu 10 electroni, cum ar fi metanul şi pentru un sistem cu 68 electroni, ca în cazul naftalinei. Aceeaşi problemă se pune şi în cazul în care se doreşte o privire de ansamblu asupra moleculei sau o precizie deosebită în descrierea unor proprietăţi specifice. În plus, întrucît sîntem dependenţi de tehnologia actuală, vom fi limitaţi de timpul de calcul, de program şi de calculatorul pe care-l avem la dispoziţie.

Ar putea fi luate în considerare două direcţii care permit o flexibilitate suficientă în alegerea setului de bază. Am putea utiliza un set de bază de origine atomică şi introduce suficiente funcţii (dublu zeta, triplu zeta cu funcţii de polarizare) pentru a asigura caracterul complet al bazei alese sau am putea utiliza un set de bază relativ mic şi reoptimiza parametrii neliniari  $\bar{\alpha}$  pentru a-i adapta moleculei studiate prin variaţia extinderii spaţiale a funcţiilor.

Prima abordare conduce la rezultate apropiate de limita Hartree-Fock, dar în acest caz trebuie respectate cîteva reguli sugerate de Roos şi Siegbahn [13] pentru atomii din prima perioadă :

1) se pleacă cu un set gaussian contractat. Sînt necesare cel puţin cinci funcţii de tip  $s$  pentru a reprezenta orbitalul  $1s$  şi trei funcţii de tip  $s$  şi  $p$  pentru a reprezenta orbitalele  $2s$ , respectiv  $2p$ ;

2) se adaugă o funcţie de polarizare pentru fiecare atom de hidrogen ;

3) se adaugă o funcţie de polarizare pentru fiecare atom mai greu.

Se mai poate face şi o extindere :

4) se creşte setul de bază  $s, p$ ;

5) se mai adaugă funcţii de polarizare pentru toţi centrii.

Experienţa arată că pentru funcţiile de polarizare se poate spune :

a) polarizarea se obţine prin funcţii  $d$  pentru atomii grei, prin funcţii  $p$  pentru atomii de hidrogen şi prin funcţii  $s$  pentru regiunile de legătură ;

b) o singură funcţie  $d$  este suficientă ;

c) poziţionarea unei funcţii de legătură este puţin sensibilă la localizarea exactă în lungul axei legăturii, atîta timp cît atomii sînt bine reprezentaţi prin funcţii atomice.

De asemenea, experienţa arată că reducerea contracţiei funcţiilor gaussiene nu ajută prea mult.

Informaţii suplimentare privind atomii din perioada a doua pot fi găsite în articolul lui Roos şi Siegbahn [13], în timp ce pentru atomii grei ar trebui consultat articolul de ansamblu al lui Veillard şi Demuynek [14].

Scopul abordării descrise mai sus a fost acela al obţinerii celei mai bune funcţii de undă din punct de vedere energetic, dar pe lângă aceasta există foarte multe studii care fac o analiză sistematică a calităţii altor

proprietăți, fiind esențială pentru un chimist obținerea unor informații pe cât posibil reale privind toate proprietățile.

Un studiu recent bazat pe teoria informației încearcă să releve noi aspecte ale problemei [15] și să arate cât de bine sînt reproduse valorile experimentale bine cunoscute de funcțiile de undă aproximative, făcînd în acest mod o evaluare a limitelor teoriei. Deși nu intenționăm să prezentăm teoria informației, vom încerca să sistematizăm principalele concluzii ale acestui studiu.

Dacă vom selecta cîteva seturi de bază, fiecare va conduce la o energie și la o funcție de undă aproximativă. Fiecare funcție de undă va furniza o valoare pentru orice proprietate particulară  $P$ , și deci va conține o informație  $J(P)$ , care este zero pentru un rezultat incorect și infinit pentru unul corect (înțelegînd prin rezultat corect valoarea experimentală). Calitatea rezultatului exprimată prin informația  $J(P)$  va fi deci un număr real pozitiv corelat cu capacitatea setului de bază de a reproduce valoarea experimentală. Considerînd această proprietate  $P$ , diferitele seturi de bază pot fi ordonate după calitatea lor. Aceleași considerații pot fi făcute pentru o pereche de proprietăți  $P_i, P_j$  și continuînd raționamentul, pentru orice set de proprietăți  $\{P\}$ . În felul acesta poate fi evaluată performanța fiecărui set de bază.

În tabelul 5.1 sînt prezentate cîteva exemple pentru molecula HF, proprietățile considerate fiind energia, distanța de echilibru și momentul de dipol. Proprietățile calculate conduc la o imagine oarecum confuză; energiile sînt întotdeauna suficient de bine determinate, în timp ce alte proprietăți prezintă variații care nu pot fi explicate ușor. De exemplu, lungimile legăturii devin mai mici pe măsură ce informația privind energia crește. Pentru a urmări această schimbare în calitate, trebuie să ne bazăm pe informația privind distanța sau, și mai bine, pe performanța setului de bază pentru proprietățile cuplate, adică pe  $J(E_e, r_e)$ .

Calitatea globală a setului de bază va fi astfel dată de perechea  $J(E_e, J(\{P\}))$ , sau mai concret, în exemplul dat, de perechea  $J(E_e, J(r_e, \mu))$ . Urînd acest punct de vedere pot fi date cîteva definiții:

a) un set de bază relativ bine echilibrat este acel set pentru care  $J(E_e) \simeq J(\{P\})$ ;

b) în aproximația SCF, există o limită superioară a informației, care ne permite să definim ca un set de bază bine echilibrat acel set pentru care  $J(\{P\})$  se află între  $J(E_e)$  și limita superioară, fiind în felul acesta mai mare ca  $J(E_e)$ .

O analiză similară poate fi extinsă dincolo de aproximația SCF la calcule care includ corelația electronică (CI, metoda perturbației etc.). Într-un studiu preliminar s-a găsit că, deși cele mai sofisticate seturi de bază conduc la o energie foarte bună, ele nu redau întotdeauna satisfăcător proprietățile moleculei studiate. Și mai mult, o analiză în termenii teoriei informației nu conduce numai la calitatea setului de bază ales ci și la metodologia utilizată pentru a depăși limita Hartree-Fock. Teoria informației oferă în felul acesta o tehnică puternică atât pentru a critica cadrul teoretic cât și pentru a furniza tipul metodologiei care ar trebui utilizat în vederea atingerii obiectivelor dorite.

Tabelul 5.1

Mărimi calculate pentru HF folosind diferite seturi de bază

Set primitiv	Set contractat	$E_0$ (u.a.)	$r_0$ (u.a.)	$\mu_0$ (u.a.)	$J(E_0)^*$	$J(E_c)$	$J(R_c)$	$J(\mu_0)$	$J(E_0 r_0)$	$J(E_0 r_0 \mu_0)$
6s3p, 3s <sup>(9)</sup>	2s1p/1s	- 98,572844	1,8055	0,49258	0,0000	0,0000	0,0000	0,1482	0,0000	0,0000
12s6p/6s <sup>(9)</sup>	2s1p 1s	- 99,501718	1,8028	0,51009	1,3963	0,9285	0,0336	0,2279	0,3658	0,2708
8s4p/4s <sup>(14)</sup>	3s2p 2s	- 99,887186	1,7410	0,89971	3,0292	1,6065	3,1587	0,1288	2,0272	1,0528
10s4p 4s <sup>(16)</sup>	3s2p 2s	- 99,981425	1,7386	0,90487	1,1001	1,8103	3,6781	0,3888	2,2859	1,0381
9s5p/4s <sup>(17)</sup>	3s2p 3s	100,018895	1,7467	0,95541	4,8518	1,9371	2,3951	0,0468	2,1303	0,7171
9s5p/4s <sup>(17)</sup>	3s2p 2s	100,020169	1,7475	0,96334	4,8876	1,9407	2,3182	0,0000	2,1050	0,6724
9s5p, 5s <sup>(17)</sup>	3s2p 3s	100,020665	1,7376	0,96256	4,9019	1,9421	3,9411	0,0046	2,3983	0,7005
9s5p/4s <sup>(17)</sup>	4s3f 2s	-100,022946	1,7390	0,93645	4,9691	1,9185	3,5850	0,1658	2,3775	0,8470
11s6p/5s <sup>(18)</sup>	4s2p 3s	100,026364	1,7422	0,91214	5,0761	1,9583	2,9703	0,3321	2,2997	0,9890
9s5p/4s2p <sup>(17)</sup>	3s2p/2s1p	-100,034266	1,7257	0,87851	5,3588	1,9811	3,3370	0,0056	2,3786	1,2380
10s6p/5s <sup>(19)</sup>	5s3p 3s	-100,036872	1,7380	0,93757	5,1656	1,9887	3,8301	0,1588	2,4346	0,8462
10s6p 5s <sup>(19)</sup>	5s4f 3s	-100,037008	1,7371	0,93856	5,4715	1,9891	4,1255	0,1653	2,4527	0,8536
9s5p 4s2f <sup>(17)</sup>	4s5p 2s1p	100,040470	1,7046	0,83604	5,6275	1,9993	1,3501	1,0422	1,6083	1,3209
11s6p 5s2p <sup>(18)</sup>	4s2p 3s1p	-100,044050	1,7168	0,84243	5,8089	2,0099	2,1756	0,6675	2,0880	1,4594
10s6p 5s2p <sup>(19)</sup>	5s4p/3s1f	-100,044751	1,7206	0,81251	5,8471	2,0120	2,5628	1,7500	2,2360	1,7677
9s5p2d/4s2p <sup>(17)</sup>	3s2p1d 2s1p	-100,049112	1,7053	0,74383	6,1119	2,0250	1,3951	3,1467	1,6434	1,8463
9s5p2d/4s2p <sup>(17)</sup>	4s3p1d 2s1p	-100,049799	1,7046	0,74154	6,1579	2,0270	1,3501	3,2708	1,6162	1,8271
11s6p2d/5s2p <sup>(18)</sup>	4s2p1d/3s1p	-100,057755	1,7036	0,69515	6,8466	2,0511	1,3088	3,5601	1,5884	1,8117
10s6p1d/5s2p <sup>(19)</sup>	5s4p1d/3s1p	-100,059724	1,7078	0,74436	7,0833	2,0572	1,5297	3,1196	1,7403	1,9408
10s6p2d/5s2p <sup>(19)</sup>	5s3p1d/3s1p	-100,062343	1,7027	0,74871	7,1737	2,0602	1,2630	2,9147	1,5579	1,7513

\*  $J(E_0)^*$  se referă la limita Hartree-Fock.

### 5.1.5. Ortogonalizarea funcțiilor de bază

Funcțiile de bază pe care le-am examinat anterior vor fi acum folosite în calcularea funcțiilor de undă aproximative și a multor proprietăți. Aceste funcții apar în dezvoltări de funcții integrale și așa mai departe.

Natura acestor funcții prezintă o oarecare importanță facilitând, în unele cazuri, calcularea proprietăților. După cum s-a menționat anterior, funcțiile de undă și orbitalele moleculare prezintă, pentru comoditate, proprietatea de ortonormare. Cînd am fost prezentate orbitalele STO am menționat că acestea nu prezintă noduri și deci nu sînt ortogonale, dar ele pot fi ușor ortonormate. În cele ce urmează vom descrie pe scurt procedeul obișnuit utilizat în ortonormalizare. Dacă  $\{\chi\}$  este un set de funcții de bază, atunci îi putem asocia o „matrice metrică”. Această matrice este bine cunoscută de chimişti ca fiind matricea „de acoperire”  $S$ :

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\bar{x}) \chi_q(\bar{x}) d\bar{x} \quad (5.13)$$

sau în notație matriceală :

$$S = \langle \chi | \chi \rangle \quad (5.14)$$

Vom presupune că, în cazul general, funcțiile de bază sînt liniar independente și că există matricea inversă  $S^{-1}$ .

Să considerăm acum o transformare liniară nesingulară  $A$  a setului de bază  $\chi$  care conduce la un nou set  $\chi^\perp$  ortogonal

$$\langle \chi^\perp | \chi^\perp \rangle = E = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

Astfel cum :

$$\chi^\perp = \chi A \quad (5.16)$$

ecuația (5.15) devine :

$$\langle \chi A | \chi A \rangle = A^+ \langle \chi | \chi \rangle A = A^+ S A = E \quad (5.17)$$

Problema s-a redus la obținerea matricei de transformare  $A$ , problemă ce poate fi rezolvată în cîteva moduri :

#### 5.1.5.1. Procedeul Schmidt de „ortonormalizare succesivă”

Acest procedeu foarte simplu constă în ortonormalizarea fiecărui membru al setului în raport cu toate funcțiile anterioare și care erau în consecință normate. Această ortogonalizare extrage din funcție componenta ortogonală față de subsetul de funcții anterior prin scăderea contribuțiilor nedorite. Presupunînd că funcțiile de bază  $\chi$  sînt normalizate, prima funcție va constitui punctul de plecare :

$$\chi_1 = \chi_1^\perp$$



și se poate scrie că :

$$\langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1 = \langle \chi_1^\perp | \chi_1^\perp \rangle \quad (5.18)$$

Cea de a doua funcție devine :

$$\chi_2^\perp = \chi_2 - a\chi_1^\perp \quad (5.19)$$

și deoarece

$$\langle \chi_1^\perp | \chi_2^\perp \rangle = 0$$

atunci :

$$\langle \chi_1^\perp | \chi_2 \rangle - a \langle \chi_1^\perp | \chi_1^\perp \rangle = S_{12} - a = 0 \quad (5.20)$$

și

$$a = S_{12} \quad (5.21)$$

Și mai mult :

$$\langle \chi_2^\perp | \chi_2^\perp \rangle = 1 - 2S_{12}\langle \chi_1 | \chi_2 \rangle + S_{12}^2 = 1 - S_{12}^2 \quad (5.22)$$

Normalizarea funcției  $\chi_2^\perp$  conduce la :

$$\chi_2^\perp = \frac{1}{(1 - S_{12}^2)^{1/2}} (\chi_2 - S_{12}\chi_1^\perp) \quad (5.23)$$

Cea de a treia funcție devine :

$$\chi_3^\perp = N_3(\chi_3 - a\chi_2^\perp - b\chi_1^\perp) \quad (5.24)$$

și deoarece :

$$\langle \chi_1^\perp | \chi_3^\perp \rangle = 0 \quad \text{și} \quad \langle \chi_2^\perp | \chi_3^\perp \rangle = 0$$

se poate arăta ușor că :

$$a = S_{23} \quad \text{și} \quad b = S_{13} \quad (5.25)$$

Normalizarea implică :

$$N_3 = (1 - S_{13}^2 - S_{23}^2)^{-1/2} \quad (5.26)$$

Astfel pentru orice funcție  $\chi_{n+1}$  se va găsi :

$$\chi_{n+1}^\perp = N_{n+1} \left( \chi_{n+1} - \sum_{i=1}^n S_{i,n+1} \chi_i^\perp \right) \quad (5.27)$$

și

$$Y_{n+1} = (1 - \sum_{i=1} S_{i,n+1})^{-1/2}$$

Calcululele bazate pe această formulă sint mai degrabă dificile și conduc la o formă triunghiulară a matricei de transformare. Noi nu vom continua cu această metodă, ci vom analiza abordările mult mai curențe.

### 5.1.5.2. Metoda lui Löwdin

Să revenim la relațiile (5.16) și (5.17) :

$$\mathbf{Z}^\perp = \mathbf{Z}\mathbf{A}$$

$$\mathbf{A}^+\mathbf{S}\mathbf{A} = \mathbf{E}$$

Vom încerca o soluție de forma :

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} \quad (5.28)$$

Sub-tituirea lui  $\mathbf{A}$  conduce la :

$$\mathbf{E} = \mathbf{B}^+(\mathbf{S}^{-1/2})^+\mathbf{S}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} = \mathbf{B}^+\mathbf{B} \quad (5.29)$$

astfel că o soluție generală a problemei este de forma :

$$\mathbf{Z}^\perp = \mathbf{Z}\mathbf{S}^{-1/2}\mathbf{B} \quad (5.30)$$

unde  $\mathbf{B}$  poate fi orice matrice unitară arbitrar aleasă. Obținerea lui  $\mathbf{S}^{-1/2}$  nu este dificilă ; deoarece  $\mathbf{S}$  este o matrice autoadjunctă pozitiv definită, ea poate fi adusă la o formă diagonală  $\mathbf{S}_0$  printr-o transformare unitară  $\mathbf{T}$  :

$$\mathbf{T}^+\mathbf{S}\mathbf{T} = \mathbf{S}_0 \quad (5.31)$$

sau

$$\mathbf{S} = \mathbf{T}\mathbf{S}_0\mathbf{T}^+ \quad (5.32)$$

În acest caz se definește o funcție arbitrară  $f(\mathbf{S})$  prin relația :

$$f(\mathbf{S}) = \mathbf{T}f(\mathbf{S}_0)\mathbf{T}^+ \quad (5.33)$$

sau

$$\mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{T}\mathbf{S}_0^{-1/2}\mathbf{T}^+ \quad (5.34)$$

Dacă în relația (5.30) se alege  $\mathbf{B} = \mathbf{E}$ , se ajunge la o ortonormalizare simetrică [20] care dă funcții ortogonale pe cât posibil asemănătoare funcțiilor inițiale. Alegerea  $\mathbf{B} = \mathbf{T}$  conduce la o ortonormalizare [1] canonică deja prezentată în paragraful 5.1.1 în legătură cu problema dependenței liniare. În acest caz :

$$\chi^{\perp} = \chi S^{-1/2} \mathbf{T} = \chi \mathbf{T} S_0^{-1/2} \quad (5.35)$$

sau

$$\chi_p^{\perp} = \frac{1}{\sqrt{S_{0p}}} \sum_i \chi_i T_{ip} \quad (5.36)$$

Suma pătratelor modulelor coeficienților nu reprezintă altceva decât  $(S_{0p})^{-1}$ , iar funcția ortogonalizată care corespunde la o valoare proprie nulă a lui  $S$  dispăre. Astfel se pot aranja funcțiile după valorile descrescătoare ale lui  $S_0$ , exclude valorile proprii cele mai coborîte și anula aceste funcții în scopul reducerii funcțiilor de bază la un set liniar independent.

### 5.1.6. Alte transformări ale orbitalelor atomice — hibridizarea

O analiză completă a proprietăților trebuie să aibă în vedere și configurația geometrică a moleculei. Din păcate, funcțiile atomice utilizate nu sînt adecvate unei asemenea descrieri; astfel o funcție pentru orbitalul  $s$  de simetrie sferică și trei funcții pentru orbitalele  $p$  perpendiculare unul pe celălalt nu justifică o aranjare tetraedrică a atomilor. Acesta este motivul pentru care s-a introdus o nouă transformare a funcțiilor.

Deoarece hibridizarea nu este utilizată foarte mult, o vom descrie doar pe scurt. S-au dezvoltat multe procedee dintre care unul este cel al „principiului maximei acoperiri” [21], prin care se afirmă că tăria unei legături chimice crește cu acoperirea dintre orbitalele implicate, permițînd în acest sens generarea orbitalelor atomice hibridizate; un al’ procedeu se bazează pe „tehnică proiecției maxime” [22] prin care se tînde către orbitale hibride avînd proiecția maximă în subsetul funcțiilor care descriu atomii care se leagă. În cele ce urmează ne vom limita la cîteva „hibridizări standard”, cititorul interesat putînd consulta trimerile date și multe altele.

În aceste cazuri problema se reduce la transformarea funcțiilor atomice de valență într-un set minim de bază cu ajutorul relației :

$$\mathbf{h} = \chi \mathbf{V} \quad (5.37)$$

unde  $\chi$  este setul de bază de valență convențional, ortonormal centrat pe atomii considerați. Hibridii  $\mathbf{h}$  vor satisface aceleași condiții ca  $\chi$  :

$$\langle \chi | \chi \rangle = \mathbf{E} \Rightarrow \langle \mathbf{h} | \mathbf{h} \rangle = \mathbf{E} \quad (5.38)$$

Sistemul de ecuații (5.37) implică cunoașterea a 16 coeficienți care vor fi determinați din câteva condiții de simetrie și din condițiile restrictive (5.38). De asemenea, în metoda hibridizării standard se presupune constanța unghiurilor de valență ( $109^{\circ}28'$ ,  $120^{\circ}$  și  $180^{\circ}$  pentru o aranjare tetraedrică, trigonală, respectiv digonală).

Considerind molecula de metan într-o orientare dată (fig. 5.2), putem scrie sistemul de ecuații :

$$h_1 = V_{11}s + V_{21}p_x + V_{31}p_y + V_{41}p_z$$

$$h_2 = V_{12}s + V_{22}p_x + V_{32}p_y + V_{42}p_z$$

$$h_3 = V_{13}s + V_{23}p_x + V_{33}p_y + V_{43}p_z$$

$$h_4 = V_{14}s + V_{24}p_x + V_{34}p_y + V_{44}p_z$$

împreună cu condițiile de simetrie :

$$V_{11} = V_{12} = V_{13} = V_{14} = a$$

$$V_{21} = V_{31} = V_{41} = 0$$

$$V_{41} = b$$

$$V_{22} = c$$

$$V_{42} = V_{43} = V_{44} = d$$

$$V_{33} = -V_{34} = e$$

$$V_{23} = V_{24} = f$$

Relația (5.38) conduce imediat la :

$$a = \frac{1}{2} \quad b = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad c = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

$$d = \frac{-1}{2\sqrt{3}} \quad e = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad f = \frac{-1}{\sqrt{6}}$$

Astfel că :

$$h_1 = \frac{1}{2} s + 0 p_x + 0 p_y + \frac{\sqrt{3}}{2} p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{2} s + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} p_x + 0 p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x + \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z$$

$$h_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{\sqrt{6}} p_x - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y - \frac{1}{2\sqrt{3}} p_z$$

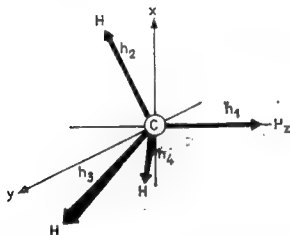


Fig. 5.2. — Orbitalele hibride ale metanului.

Trebuie menționat faptul că orice schimbare a orientării moleculei va conduce la o altă matrice de transformare  $V$ . De exemplu, în figura 5.3 orientarea moleculei va conduce la orbitalele hibride :

$$h_1 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p_x + \frac{1}{2} p_y + \frac{1}{2} p_z$$

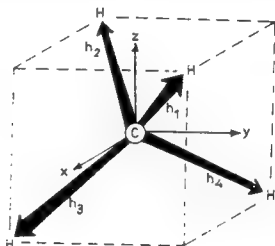
$$h_2 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y + \frac{1}{2} p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y - \frac{1}{2} p_z$$

$$h_4 = \frac{1}{2} s - \frac{1}{2} p_x + \frac{1}{2} p_y - \frac{1}{2} p_z$$

Evident, coeficienții funcției  $s$  rămân neschimbați, în timp ce, coeficienții celorlalte funcții se modifică datorită rotirii axelor. Acest fapt înseamnă că dependența geometrică este transferată matricei de transfor-

Fig. 5.3. — Orbitalele hibride reorientate ale metanului.



mare, hibridii devenind independenți de axe. Aceasta conduce la o utilizare importantă a orbitalelor hibride — transferabilitatea lor de la un compus la altul, fie în ceea ce privește funcția de undă însăși, fie proprietățile ei (adică elementele de matrice ale unui operator în setul de bază hibrid).

Aceleași raționamente pot fi făcute și pentru hibridizarea digonală sau trigonală. De exemplu, în orbitalele atomice hibride pentru atomul de carbon  $C_1$  din acetilenă (fig. 5.4) vor fi

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + 0p_y + 0p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_x + 0p_y + 0p_z$$

$$h_3 = 0s + 0p_x + 1p_y + 0p_z$$

$$h_4 = 0s + 0p_x + 0p_y + 1p_z$$

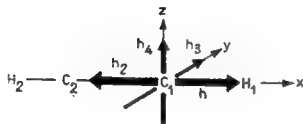


Fig. — 5.4. Orbitalele hibride ale acetilenei.

Acest procedeu poate fi îmbunătățit prin introducerea unei valori experimentale pentru unghiurile de legătură în locul unghiurilor determi-

nate de structura tetraedrică. Matricea de transformare va fi, în acest caz, obținută folosind condițiile (5.38) și relațiile trigonometrice prin care se introduce parametrul empiric. Astfel, în cazul etanului se pot distinge trei hibrizi echivalenți îndreptați către atomii de hidrogen în timp ce al patrulea hibrid este îndreptat spre celălalt atom de carbon. Unghiul  $\theta$  dintre doi hibrizi este exprimat de bine cunoscuta relație în cosinus :

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| |\mathbf{b}|} = \frac{V_{21}V_{22} + V_{31}V_{32} + V_{41}V_{42}}{(V_{21}^2 + V_{31}^2 + V_{41}^2)^{1/2}(V_{22}^2 + V_{32}^2 + V_{42}^2)^{1/2}} \quad (5.39)$$

unde  $\mathbf{a}$  și  $\mathbf{b}$  sînt vectorii obținuți din componentele pe axele de coordonate. Cu ajutorul figurii 5.5 se poate construi o matrice de transformare simbolică, care depinde de parametrul geometric  $a$ . În acest caz hibrizii se obțin prin :

$$(h_1, h_2, h_3, h_4) = (s, p_x, p_y, p_z)$$

$$\begin{bmatrix} a & \sqrt{\frac{1-a^2}{3}} & \sqrt{\frac{1-a^2}{3}} & \sqrt{\frac{1-a^2}{3}} \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ \sqrt{1-a^2} & \frac{a}{\sqrt{3}} & \frac{a}{\sqrt{3}} & \frac{a}{\sqrt{3}} \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

De unde rezultă că :

$$\cos \theta = \frac{a}{(a^2 + 2)^{1/2}} \Leftrightarrow a = \text{ctg } \theta \cdot \sqrt{2} \quad (5.40)$$

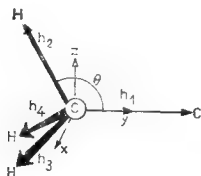


Fig. 5.5. — Orbitalele hibride adecvate moleculei de etan.

Deoarece  $\theta$  este cunoscut, matricea de transformare este unic definită și proprie unei configurații nucleare alese.

Acestei proceduri îi pot fi aduse câteva obiecții deoarece presupune că hibridii sînt orientați în lungul axei internucleare, fapt ce nu este întotdeauna adevărat, un exemplu tipic fiind cel al ciclurilor mici tensionate. În acest caz trebuie să ne bazăm pe procedura menționată anterior.

## 5.2. Integrale de tip gaussian

### 5.2.1. Integrale în care intervine setul de bază atomică

Să definim un set atomic de bază ( $\{\chi\}$ ) în care fiecare funcție de bază este dată ca o combinație liniară de funcții de tip gaussian ( $G_v$ ):

$$\chi_p = N_p \sum_v C_v^{(p)} G_v^{(p)} \quad (5.41)$$

unde  $N_p$  este factorul de normare astfel că  $\int \chi_p^* \chi_p dr = 1$  și  $\{C_v^{(p)}\}$  este un set dat de coeficienți. Forma explicită a fiecărui  $G_v^{(p)}$  poate fi scrisă ca [5]:

$$G_v^{(p)}(r) = N_A x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-\alpha r_A^2) \quad (5.42)$$

unde  $N_A$  este factorul de normare astfel ca  $\int G_v^{(p)} G_v^{(p)} dr = 1$  și  $\alpha$  este exponentul gaussian.

Vectorii  $\mathbf{A}$  și  $\mathbf{r}$  corespund vectorilor de poziție a centrului gaussian, respectiv a oricărui punct din spațiul cartezian molecular fixat. Componentele lor sînt (vezi fig. 5.6):

$$\mathbf{A} = \{A_x; A_y; A_z\}$$

$$\mathbf{r} = \{x; y; z\}$$

Dacă vom defini  $\mathbf{r}_A$  ca fiind  $\mathbf{r} - \mathbf{A}$ , atunci:

$$\mathbf{r}_A = \{x_A; y_A; z_A\} = \{x - A_x; y - A_y; z - A_z\}$$

Utilizînd asemenea funcții de bază, integralele care trebuie rezolvate pot fi scrise ca:

$$I = \int \chi_p^* O_1(r) \chi_q dr = N_p^* N_q \sum_{\mu} \sum_v C_{\mu}^{(p)*} C_v^{(q)} \int G_{\mu}^{(p)*} O_1(r) G_v^{(q)} dr \quad (5.43)$$



pentru integralele monoelectronice, și ca :

$$\begin{aligned}
 I &= \int \chi_p^*(r_1) \chi_q(r_1) O_2(r_1 r_2) \chi_q^*(r_2) \chi_s(r_2) dr_1 dr_2 = \\
 &= N_p^* N_q N_r^* N_s \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \sum_{\pi} C_N^{(p)*} C_{\nu}^{(q)} C_{\sigma}^{(r)*} C_{\pi}^{(s)} \times \\
 &\times \int G_{\mu}^{(p)*}(r_1) G_{\nu}^{(q)}(r_1) O_2(r_1 r_2) G_{\sigma}^{(r)*}(r_2) G_{\pi}^{(s)}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (5.44)
 \end{aligned}$$

pentru cele bielectronice.

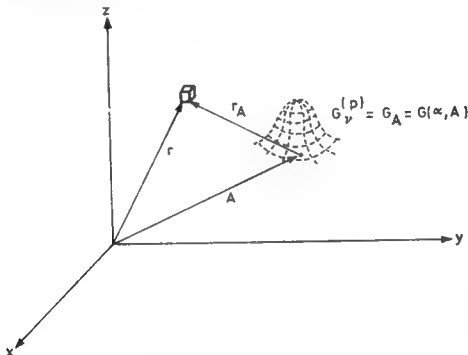


Fig. 5.6. — Definiția vectorială a unei funcții gaussiene.

În următorul paragraf vom considera numai integralele în care intervin funcții de tip gaussian, relațiile (5.43) și (5.44) fiind folosite pentru efectuarea integralelor orbitalelor atomice.

## 5.2.2. Integrale în care intervin funcții gaussiene [23]

### 5.2.2.1. Teorema produsului

Teorema produsului oferă un avantaj utilizării funcțiilor de tip gaussian. Această teoremă arată că „produsul a două funcții gaussiene rămâne o funcție gaussiană”. Dacă scriem :

$$\exp(-\alpha r_A^2) \exp(-\beta r_B^2) = K \exp(-\gamma r_p^2) \quad (5.45)$$

este ușor de demonstrat că această expresie devine valabilă pentru :

$$K = \exp \left[ - \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} (\mathbf{A} - \mathbf{B})^2 \right] = \exp \left( - \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \overline{AB^2} \right)$$

$$\gamma = \alpha + \beta$$

și

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{r} - \mathbf{P}$$

unde :

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B}}{\alpha + \beta}$$

Și mai mult, putem generaliza prima teoremă a produsului gaussian prin introducerea părții unghiulare sub forma funcțiilor armonice cubice :  $(x_A^l y_A^m z_A^n)(x_B^{l'} y_B^{m'} z_B^{n'})$ . În acest scop exprimăm pe  $x_A$  ca :

$$x_A' = x - A_x = (x - P_x) + (P_x - A_x) = x_P + \overline{PA_x}$$

și atunci  $x_A^l$  devine :

$$x_A^l = (x_P + \overline{PA_x})^l = \sum_{i=0}^l \overline{PA_x}^{l-i} \binom{l}{i} x_P^i \quad (5.46)$$

unde :

$$\binom{l}{i} \text{ simbolizează } \frac{l!}{i!(l-i)!}$$

Pentru  $x_A^l x_B^{l'}$  putem scrie :

$$\begin{aligned} x_A^l x_B^{l'} &= \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l'} \overline{PA_x}^{l-i} \overline{PB_x}^{l'-j} \binom{l}{i} \binom{l'}{j} x_P^{i+j} = \\ &= \sum_{i=0}^{l+l'} \left[ \sum_{i=0}^i \sum_{j=0}^{i-i} \overline{PA_x}^{l-i} \overline{PB_x}^{l'-j} \binom{l}{i} \binom{l'}{j} \right] x_P^i = \sum_{k=0}^{l+l'} f_k(l, l', \overline{PA_x}, \overline{PB_x}) x_P^k \end{aligned} \quad (5.47)$$

Se obține expresia generală a teoremei produsului sub forma :

$$\begin{aligned} G_A G_B &= N_A N_B x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-\alpha r_A^2) x_B^{l'} y_B^{m'} z_B^{n'} \exp(-\beta r_B^2) \\ &= N_A N_B K \sum_{k_x=0}^{l+l'} \sum_{k_y=0}^{m+m'} \sum_{k_z=0}^{n+n'} f_{k_x} f_{k_y} f_{k_z} x_P^{k_x} y_P^{k_y} z_P^{k_z} \exp(-\gamma r_P^2) \end{aligned} \quad (5.48)$$

Dacă acest produs este descompus în componentele sale carteziene, avem :

$$G_A G_B = N_A N_B K G_P^x G_P^y G_P^z$$

unde :

$$G_P^k = \sum_{k_h} f_{k_h} h_P^{k_h} \exp(-\gamma h_P^2) \quad (5.49)$$

și  $h$  reprezintă pe  $x, y$  sau  $z$ .

#### 5.2.2.2. Funcțiile gama complete și integralele corespunzătoare

Conform teoremei produsului ne vom aștepta să putem rezolva integrale de forma :

$$F_k(\gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k dt \quad (5.50)$$

unde  $t$  este  $h_p = h - P_h$  iar  $dt$  este  $dh$ . Această integrală este diferită de zero atita timp cit  $k$  este un număr întreg par. În acest caz se poate scrie :

$$\begin{aligned} F_k(\gamma) &= 2 \int_0^{\infty} \exp(-\gamma t^2) t^k dt = \\ &= \gamma^{-(k+1)/2} \int_0^{\infty} e^{-u} u^{(k-1)/2} du = \gamma^{-(k+1)/2} \Gamma\left(\frac{k+1}{2}\right) \quad (\text{dacă } U = \gamma t^2) \end{aligned} \quad (5.51)$$

Această funcție gama are o formulă de recurență :

$$\Gamma(n) = (n-1)\Gamma(n-1)$$

care este valabilă pentru un număr întreg  $n$  strict mai mare decît 1. Acest lucru se poate deduce în felul următor :

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} u^{n-1} \exp(-u) du$$

notînd :

$$r = u^{n-1} \quad \text{și} \quad dv = \exp(-u) du$$

se găsește :

$$\Gamma(n) = [u^{n-1} \exp(-u)]_0^{\infty} + (n-1) \int_0^{\infty} \exp(-u) u^{n-2} du = (n-1)\Gamma(n-1)$$

Astfel :

$$F_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2} \left( \frac{k-1}{2} \right)!! \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

unde :

$$\left( \frac{k-1}{2} \right)!! \text{ simbolizează } \left( \frac{k-1}{2} \right) \left( \frac{k-3}{2} \right) \left( \frac{k-5}{2} \right) \dots \left( \frac{3}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right)$$

În cazul particular cînd  $k = 0$  se găsește :

$$F_0(\gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma t^2) dt = \sqrt{\left( \frac{\pi}{\gamma} \right)} = \gamma^{-1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$$

și se poate deduce că :

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \quad (5.52)$$

iar expresia finală pentru  $F_k(\gamma)$  devine

$$F_k(\gamma) = \gamma^{-(k+1)/2} \frac{(k-1)!!}{2^{k/2}} \sqrt{\pi}, \quad \text{pentru } k = \text{întreg par}$$

$$F_k(\gamma) = 0 \quad \text{pentru } k = \text{întreg impar.} \quad (5.53)$$

### 5.2.2.3. Integralele de acoperire

Integrala de acoperire dintre două funcții gaussiene  $G_A$  și  $G_B$  centrate respectiv în punctul A al vectorului de poziție **A** și în punctul B al vectorului de poziție **B**, poate fi exprimată prin :

$$\begin{aligned} S_{AB} &= \int_{-\infty}^{+\infty} G_A G_B d\mathbf{r} = K N_A N_B \int_{-\infty}^{+\infty} G_P(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} G_P(y) dy \int_{-\infty}^{+\infty} G_P(z) dz = \\ &= K N_A N_B \sum_{k_x=0}^{(l+l')/2} f_{2k_x} \frac{(2k_x-1)!!}{2^{k_x}} \sum_{k_y=0}^{(m+m')/2} f_{2k_y} \frac{(2k_y-1)!!}{2^{k_y}} \times \\ &\quad \times \sum_{k_z=0}^{(n+n')/2} f_{2k_z} \frac{(2k_z-1)!!}{2^{k_z}} \gamma^{-(2k_x+2k_y+2k_z+3)/2} (\pi)^{3/2} \end{aligned} \quad (5.54)$$

Avînd în vedere condiția de normalizare, putem scrie pentru

$$G_A = G_B = G = N_r x^l y^m z^n \exp(-\alpha r_A^2) :$$

$$\int G^* G d\mathbf{r} = 1$$

În acest caz, prima integrală poate fi redusă la :

$$I = N_{\frac{1}{2}}^{2\gamma - [l+m+n+3/2]} \frac{(l-1)!(m-1)!(n-1)!!}{2^{(l+m+n)/2}} (\pi)^{3/2} \quad (5.55)$$

unde

$$\gamma = 2\alpha$$

Această expresie ne permite să selectăm pentru orice funcție de tip gaussian un factor de normare corespunzător  $N$ . În final, factorul de normare ( $N_p$ ) introdus anterior pentru orbitalul atomic poate fi dedus dintr-o relație similară :

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_p^* \chi_p \, dr = N_p^2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^{(p)} C_{\nu}^{(p)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\mu}^{(p)*} G_{\nu}^{(p)} \, dr = \\ &= N_p^2 \sum_{\mu \neq \nu} C_{\mu}^{(p)} C_{\nu}^{(p)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{\mu}^{(p)} G_{\nu}^{(p)} \, dr + \sum_{\mu} (C_{\mu}^{(p)})^2 \end{aligned} \quad (5.56)$$

Înainte de a încheia acest paragraf vom da în tabelul 5.2 forma explicită a câtorva integrale de acoperire dintre funcții  $s$  și  $p$  de tip gaussian.

Tabelul 5.2  
Cîteva integrale de acoperire

$S = \langle G_A   G_B \rangle$	$\alpha; \mathbf{A}$ $l \quad m \quad n$	$\beta; \mathbf{B}$ $l' \quad m' \quad n'$	$\int_{-\infty}^{+\infty} G_A^* G_B \, dr$
$\langle s   s \rangle$	0 0 0	0 0 0	$KN_A N_B \left( \frac{\pi}{\gamma} \right)^{3/2}$
$\langle x   s \rangle$	1 0 0	0 0 0	$-\frac{\beta}{\gamma} \overline{AB_x} \langle s   s \rangle$
$\langle x   x \rangle$	1 0 0	1 0 0	$\left( \frac{1}{2\gamma} - \frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB_x^2} \right) \langle s   s \rangle$
$\langle x   y \rangle$	1 0 0	0 1 0	$-\frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB_x} \overline{AB_y} \langle s   s \rangle$

#### 5.2.2.4. Integralele energiei cinetice

Integralele corespunzătoare energiei cinetice sînt de forma :

$$\begin{aligned} T &= -\frac{1}{2} \int G_A^* \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) G_B \, dr = \\ &= -\frac{1}{2} \left( \left\langle G_A \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B \right\rangle + \left\langle G_A \left| \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right| G_B \right\rangle + \left\langle G_A \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| G_B \right\rangle \right) \end{aligned} \quad (5.57)$$

Diferenții termenii ai acestei expresii pot fi scriși în funcție de componentele după  $x, y$  și  $z$  ale funcțiilor de tip gaussian.

Dacă :

$$G_A = N_A G_A^x G_A^y G_A^z$$

și

$$G_B = N_B G_B^x G_B^y G_B^z$$

atunci :

$$t^x = \left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle \langle G_A^y | G_B^y \rangle \langle G_A^z | G_B^z \rangle N_A N_B$$

$$t^y = \langle G_A^x | G_B^x \rangle \left\langle G_A^y \left| \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right| G_B^y \right\rangle \langle G_A^z | G_B^z \rangle N_A N_B$$

$$t^z = \langle G_A^x | G_B^x \rangle \langle G_A^y | G_B^y \rangle \left\langle G_A^z \left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| G_B^z \right\rangle N_A N_B$$

și

$$t = -\frac{1}{2} (t^x + t^y + t^z). \quad (5.58)$$

Din motive de simetrie să introducem variabilele noi  $u$  și  $v$  astfel ca :

$$u = G_A^h \quad \text{și} \quad dv = \frac{\partial^2}{\partial h^2} G_B^h$$

$$du = \frac{\partial G_A^h}{\partial h} dh \quad \text{și} \quad v = \frac{\partial G_B^h}{\partial h}$$

Atunci vom avea :

$$\int u dv = [uv] - \int v du$$

și se poate scrie :

$$\left\langle G_A^h \left| \frac{\partial^2}{\partial h^2} \right| G_B^h \right\rangle = - \left[ G_A^h \frac{\partial G_B^h}{\partial h} \right]_{-\infty}^{+\infty} - \left\langle \frac{\partial}{\partial h} G_A^h \left| \frac{\partial}{\partial h} G_B^h \right. \right\rangle$$

Primul termen din membrul drept se anulează întotdeauna, iar cel de al doilea termen poate fi dezvoltat mai departe, ca de exemplu :

$$G_A^x = x_A^j \exp(-\alpha x_A^2)$$

atunci :

$$\begin{aligned}\frac{\partial G_A^x}{\partial x} &= \frac{\partial G_A^x}{\partial x_A} \frac{\partial x_A}{\partial x} - \frac{\partial G_A^x}{\partial x_A} = \\ &= l r_A^{l-1} \exp(-\alpha x_A^2) - 2\alpha x_A^{l+1} \exp(-\alpha x_A^2) \quad \text{pentru } l \geq 1. \\ &= -2\alpha x_A^{l+1} \exp(-\alpha x_A^2) \quad \text{pentru } l = 0.\end{aligned}$$

Pentru :

$$\left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \right|$$

vom adopta o expresie mai concisă :

$$\left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \right| = \left\langle \frac{\partial}{\partial x} l \right| = l |l-1\rangle - 2\alpha |l+1\rangle$$

unde :

$$|l-1\rangle = 0 \quad \text{dacă } l = 0.$$

Prima integrală :

$$\left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle$$

devine :

$$\begin{aligned}\left\langle G_A^x \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| G_B^x \right\rangle &= - \left\langle \frac{\partial G_A^x}{\partial x} \left| \frac{\partial G_B^x}{\partial x} \right\rangle = -l' \langle l-1 | l'-1 \rangle + \\ &+ 2\beta l \langle l-1 | l'+1 \rangle + 2\alpha l' \langle l+1 | l'-1 \rangle - 4\alpha\beta \langle l+1 | l'+1 \rangle\end{aligned}$$

În final,  $t^x$  poate fi scris ca :

$$\begin{aligned}t^x &= N_A N_B (-l' \langle l-1 | l'-1 \rangle + 2\beta l \langle l-1 | l'+1 \rangle + 2\alpha l' \langle l+1 | l'-1 \rangle - \\ &- 4\alpha\beta \langle l+1 | l'+1 \rangle) \langle m | m' \rangle \langle n | n' \rangle\end{aligned} \quad (5.59)$$

Expresii similare pot fi obținute și pentru  $t^y$  și  $t^z$ .

Rezultă că integrala energiei cinetice poate fi dezvoltată ca o combinație liniară de integrale de acoperire. În tabelul 5.3 sînt prezentate expresiile care rezultă pentru cîteva integrale ale energiei cinetice.

### 5.2.2.5. Integralele momentelor

Calcularea unora dintre proprietățile moleculare (cum ar fi momentul de dipol, momentul de cuadrupol etc.) necesită cunoașterea integralelor de moment. Cea mai generală expresie pentru aceste integrale poate fi scrisă ca :

$$M(\lambda) = M(l''m''n'') = \langle G_A | x'' y'' z'' | G_B \rangle \quad (5.60)$$

## Cîteva integrale de energie cinetică

$T$	$\alpha; \mathbf{A}$ $l \ m \ n$	$\beta; \mathbf{B}$ $l' \ m' \ n'$	Valoarea integralei
$-\frac{1}{2} \langle s   \Delta   s \rangle$	0 0 0	0 0 0	$\frac{\alpha\beta}{\gamma} \left( 3 - \frac{2\alpha\beta}{\gamma} \overline{AB^2} \right) \langle s   s \rangle$
$-\frac{1}{2} \langle x   \Delta   s \rangle$	1 0 0	0 0 0	$\frac{\alpha\beta}{\gamma} \left( 3 - 2 \frac{\alpha\beta}{\gamma} \overline{AB^2} \right) \langle x   s \rangle - \left( \frac{2\alpha\beta^2 \overline{AB_x}}{\gamma^2} \right) \langle s   s \rangle$
$-\frac{1}{2} \langle x   \Delta   x \rangle$	1 0 0	1 0 0	$\frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \langle s   s \rangle - \left( 2 \frac{\alpha\beta^2}{\gamma^2} \overline{AB_x} \right) \langle s   x \rangle +$ $+ \left( 2 \frac{\alpha^2\beta}{\gamma^2} \overline{AB} \right) \langle x, s \rangle - \frac{\alpha\beta}{\gamma} \left( 3 - 2 \frac{\alpha\beta}{\gamma} \overline{AB^2} \right) \langle x, x \rangle$
$-\frac{1}{2} \langle x   \Delta   y \rangle$	1 0 0	0 1 0	$\left( 2 \frac{\alpha^2\beta}{\gamma^2} \overline{AB_y} \right) \langle x   s \rangle - \left( 2 \frac{\alpha\beta^2}{\gamma^2} \overline{AB_x} \right) \langle s   y \rangle +$ $- \frac{\alpha\beta}{\gamma} \left( 3 - 2 \frac{\alpha\beta}{\gamma} \overline{AB^2} \right) \langle x   y \rangle$

unde  $\lambda$  este  $l'' + m'' + n''$ . Putem transforma orice produs  $x^{l''} y^{m''} z^{n''}$  (după cum s-a arătat anterior; vezi (5.46)), într-o expresie polinomială :

$$x^{l''} = \sum_{i=0}^{l''} P_x^{l''-i} \begin{pmatrix} l'' \\ ii \end{pmatrix} x^{ii}$$

Astfel se găsește :

$$\begin{aligned} x_A^l x_B^{l'} x^{l''} &= \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l'} \sum_{ii=0}^{l''} \overline{P A^{l-i}} P \overline{B_x^{l'-j}} P_x^{l''-ii} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' \\ j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ ii \end{pmatrix} x^{i+j+ii} = \\ &= \sum_{k=0}^{l+l'+l''} f_{k_x} (l l' l'' \overline{P A_x} \overline{P B_x} P_x) x_P^k \end{aligned}$$

unde

$$f_{k_x} = \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^{l'} \sum_{ii=0}^{l''} \overline{P A_x^{l-i}} P \overline{B_x^{l'-j}} P_x^{l''-ii} \begin{pmatrix} l \\ i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' \\ j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'' \\ ii \end{pmatrix}$$

$i+j+ii=k_x$

Integrala momentului devine :

$$M(\lambda) = K N_A N_B \sum_{k_x} \sum_{k_y} \sum_{k_z} f_{k_x} f_{k_y} f_{k_z} \int x_P^{k_x} y_P^{k_y} z_P^{k_z} \exp(-\gamma \tilde{r}_P^2) dx_P dy_P dz_P$$



ceea ce arată că integralele momentului pot fi reduse la o combinație liniară de integrale de acoperire. Și în acest caz, numai valorile pare ale lui  $k$  conduc la integrale diferite de zero și trebuie de asemenea, să mai considerăm și :

$$M(\lambda) = K N_A N_B \sum_{k_x=0}^{(l+l'+l'')/2} \sum_{k_y=0}^{(m+m'+m'')/2} \sum_{k_z=0}^{(n+n'+n'')/2} f_{2k_x} f_{2k_y} f_{2k_z} \times \\ \times \frac{(2k_x-1)!!(2k_y-1)!!(2k_z-1)!!}{\gamma_1^{(k_x+k_y+k_z+3/2)} \times 2^{k_x+k_y+k_z}} \pi^{3/2} \quad (5.61)$$

În tabelul 5.4 sînt prezentate cîteva integrale de moment simple, folositoare în calcularea momentului de dipol.

Tabelul 5.4

Cîteva integrale ale momentului de ordinul întâi ( $\lambda = 1$ )

$M(\lambda = 1)$	$\alpha; \mathbf{A}$ $l \ m \ n$	$l' \ m' \ n'$	$\beta; \mathbf{B}$ $l' \ m' \ n'$	Valoarea integralei
$\langle s   x   s \rangle$	0 0 0	1 0 0	0 0 0	$P_x \langle s   s \rangle$
$\langle x   x   s \rangle$	1 0 0	1 0 0	0 0 0	$\left( \overline{P A_x} P_x + \frac{1}{2\gamma} \right) \langle s   s \rangle$
$\langle y   x   s \rangle$	0 1 0	1 0 0	0 0 0	$\overline{P A_y} P_x \langle s   s \rangle$
$\langle x   x   x \rangle$	1 0 0	1 0 0	1 0 0	$P_x \left( \frac{1}{\gamma} + \overline{P A_x} \overline{P B_x} \right) \langle s   s \rangle$
$\langle x   x   y \rangle$	1 0 0	1 0 0	0 1 0	$\overline{P B_y} \left( \frac{1}{2\gamma} + \overline{P A_x} P_x \right) \langle s   s \rangle$
$\langle y   x   y \rangle$	0 1 0	1 0 0	0 1 0	$P_x \left( \frac{1}{2\gamma} + \overline{P A_y} \overline{P B_y} \right) \langle s   s \rangle$

#### 5.2.2.6. Transformarea Laplace

Integralele mono- și bielectronice care au mai rămas de rezolvat depind de termenii  $1/r$ . Transformarea Laplace [24] permite înlocuirea unor asemenea termeni printr-o funcție gaussiană. Pentru a face acest lucru vom introduce noua variabilă de integrare  $\rho$ . În scopul generalizării vom utiliza  $(1/r)^\lambda$  în loc de  $(1/r)^1$ . Forma explicită a transformării lui Laplace este :

$$\mathcal{L}(t) = \int_0^\infty \exp(-t\rho) g(\rho) d\rho \quad (5.62)$$

Avînd în vedere scopul propus, vom înlocui pe  $t$  cu  $r^2$  și  $g(\rho)$  cu  $\rho^{\lambda/2-1}$  și vom obține :

$$\mathcal{L}(r^2) = \int_0^\infty \exp(-r^2 \rho) \rho^{\lambda/2-1} d\rho$$

sau dacă  $u = \rho r^2$  :

$$\mathcal{L}(r^2) = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \int_0^\infty \exp(-u) u^{\lambda/2-1} du$$

Folosind expresia (5.51), care definește funcția gama, vom obține :

$$\mathcal{L}(r^2) = \left(\frac{1}{r}\right)^\lambda \Gamma\left(\frac{\lambda}{2}\right)$$

În acest caz se poate scrie :

$$\left(\frac{1}{r}\right)^\lambda = \frac{1}{\Gamma(\lambda/2)} \int_0^\infty \exp(-r^2 \rho) \rho^{\lambda/2-1} d\rho \quad (5.63)$$

O altă formă convenabilă pentru ultima expresie poate fi obținută prin înlocuirea lui  $\rho$  cu  $u^2$  :

$$\left(\frac{1}{r}\right)^\lambda = \frac{1}{\Gamma(\lambda/2)} \int_0^\infty \exp(-r^2 u^2) u^{\lambda-1} du \quad (5.64)$$

### 5.2.2.7. Integralele de potențial

Integralele de potențial sînt integrale bi- sau tricentrice de forma :

$$V = - \sum_c^{\text{toate nucleele}} Z_c V_c = - \sum_c Z_c \left\langle G_A \left| \frac{1}{r_o} \right| G_B \right\rangle \quad (5.65)$$

unde :

$$r_c^2 = (x - C_x)^2 + (y - C_y)^2 + (z - C_z)^2$$

$\mathbf{C}$  fiind vectorul de poziție al oricărui nucleu  $c$  după cum este arătat în figura 5.7.

Utilizînd transformarea Laplace (în cazul particular pentru  $\lambda = 1$ ) definită de (5.63) și valoarea pentru  $\Gamma(1/2)$  dată în (5.52), integrala  $V_c$  devine :

$$\begin{aligned} V_c &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz \exp(-\rho r_c^2) G_A G_B = \\ &= \frac{N_A N_B}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_A^l x_B^{l'} \exp(-\rho x_c^2) \exp(-\alpha x_A^2) \exp(-\beta x_B^2) \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} dy \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dz \dots \end{aligned}$$

Grupind toți termenii care depind separat de  $x$ ,  $y$  și  $z$  se găsește :

$$V_c = \frac{N_A N_B}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} U_x^{(V)} U_y^{(V)} U_z^{(V)}$$

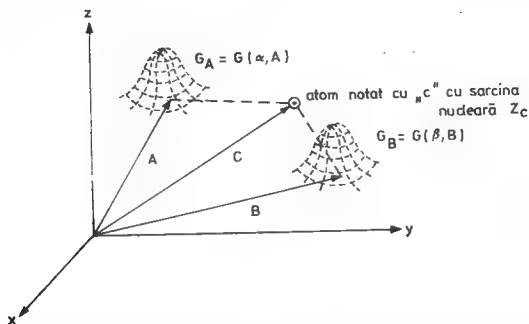


Fig. 5.7. — Calculul integralei de potențial.

unde, dacă înlocuim pe  $x, y$  sau  $z$  cu  $h$ , iar momentele unghiulare  $l, m$  sau  $n(l', m' \text{ sau } n')$  cu  $i(i')$ , se poate scrie pentru  $U_h^{(V)}$  :

$$U_h^{(V)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dh \exp(-\rho h_C^2 - \alpha h_A^2 - \beta h_B^2) h_A^i h_B^{i'}$$

Acum vom aplica teorema produsului și vom introduce corespunzător lui (5.45) următoarele definiții :

$$\gamma = \alpha + \beta$$

$$\theta = \gamma + \rho$$

$$K_h = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\gamma} \overline{AB^2}\right)$$

$$\Lambda_h = \exp\left(-\frac{\gamma\rho}{\theta} \overline{PC_h^2}\right)$$

$$P_h = (\alpha A_h + \beta B_h)/\gamma$$

$$Q_h = (\gamma P_h + \rho C_h)/\theta$$

$$h_P = h - P_h$$

$$h_Q = h - Q_h$$

$$K = K_x K_y K_z$$

$$\Lambda = \Lambda_x \Lambda_y \Lambda_z$$

Integralele  $U_h^{(V)}$  devin :

$$U_h^{(V)} = K_h \Lambda_h \int_{-\infty}^{+\infty} dh h_A^i h_B^{i'} \exp(-\theta h_Q^2) = K_h \Lambda_h J_h^{(V)}$$

iar pentru  $V_c$  vom avea :

$$V_c = \frac{N_A N_B K}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\rho \Lambda(\rho) \rho^{-1/2} J_x J_y J_z$$

Să definim noua variabilă  $t$  prin relația :

$$\rho = \frac{\gamma t^2}{1 - t^2}$$

sau

$$t^2 = \frac{\rho}{\theta} \quad (5.66)$$

Atunci :

$$dt = \frac{\gamma d\rho}{2\theta^{3/2} \rho^{1/2}}$$

și

$$\rho^{-1/2} d\rho = 2\gamma^{1/2} (1 - t^2)^{-3/2} dt$$

Urmează că :

$$V_c = \frac{2N_A N_B K}{\gamma \sqrt{\pi}} \int_0^1 dt \Lambda(t^2) \left( \frac{\gamma}{1 - t^2} \right)^{3/2} J_x^{(V)} J_y^{(V)} J_z^{(V)} \quad (5.67)$$

Au fost propuse două metode de rezolvare. În prima (cea clasică) se rezolvă analitic integralele  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$ . Conform relației (5.47), produsul  $h_A^i h_B^i$  poate fi dezvoltat ca :

$$h_A^i h_B^i = \sum_{k_h=0}^{i-i'} f_{k_h} (i' \overline{Q A_h} \overline{Q B_h}) h^{k_h}$$

unde :

$$f_{k_h} (i' \overline{Q A_h} \overline{Q B_h}) = \sum_{j=0}^i \sum_{\substack{j'=0 \\ i+j=k_h}}^{i'} \overline{Q A_h}^{i-j} \overline{Q B_h}^{i'-j'} \binom{i}{j} \binom{i'}{j'}$$

Acum vom introduce această expresie în  $J_h^{(V)}$  :

$$J_h^{(V)} = \sum_{k_h=0}^{i+i'} f_{k_h} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_Q h_Q^{k_h} \exp(-\theta h_Q^2)$$

Deoarece numai integralele pare sînt diferite de zero și apelînd la relația (5.53) vom scrie :

$$J_h^{(V)} = \sum_{k_h=0}^{(i+i')/2} f_{2k_h} \theta^{-(2k_h+1)/2} \frac{(2k_h-1)!!}{2^{k_h}}$$

Utilizând (5.66) se poate dovedi ușor că :

$$\begin{aligned}\overline{QA_h} &= \overline{PA_h} - t^2 \overline{PC_h} \\ \overline{QB_h} &= \overline{PB_h} - t^2 \overline{PC_h} \\ \theta &= \frac{\rho}{t^2} = \frac{\gamma}{1-t^2}\end{aligned}$$

Acum vom avea :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\gamma}{1-t^2}\right)^{1/2} J_h^{(v)} &= \sum_{k_h=0}^{(i+i')/2} \left(\frac{\gamma}{1-t^2}\right)^{-k_h} \frac{(2k_h-1)!!}{2^{k_h}} \times \\ &\times \sum_{\substack{j=0 \\ j+j'=2k_h}}^i \sum_{j'=0}^{i'} \binom{i}{j} \binom{i'}{j'} (\overline{PA_h} - t^2 \overline{PC_h})^{i-j} (\overline{PB_h} - t^2 \overline{PC_h})^{i'-j'}\end{aligned}$$

Și vom găsi pentru  $V_e$  expresia :

$$\begin{aligned}V_e &= \frac{2N_A N_B K}{\gamma \sqrt{\pi}} \sum_{k_x=0}^{(l+l')/2} \sum_{k_y=0}^{(m+m')/2} \sum_{k_z=0}^{(n+n')/2} \int_0^1 dt \Lambda(t) \times \\ &\times \left(\frac{1-t^2}{\gamma}\right)^{k_x+k_y+k_z} \frac{(2k_x-1)!!}{2^{k_x}} \frac{(2k_y-1)!!}{2^{k_y}} \frac{(2k_z-1)!!}{2^{k_z}} \times \\ &\times \left[ \sum_{j_x}^l \sum_{j'_x}^{l'} \binom{l}{j_x} \binom{l'}{j'_x} (\overline{PA_x} - t^2 \overline{PC_x})^{l-j_x} (\overline{PB_x} - t^2 \overline{PC_x})^{l'-j'_x} + \right. \\ &\left. + \sum_{j_y}^m \sum_{j'_y}^{m'} + \dots + \sum_{j_z}^n \sum_{j'_z}^{n'} + \dots \right] \quad (5.68)\end{aligned}$$

Pentru comoditate putem scrie această expresie în funcție de puterile lui  $t$  ca :

$$V_e = \frac{2N_A N_B K}{\gamma \sqrt{\pi}} \sum_{j=0}^{\lambda} C_j F_j(\gamma \overline{PC^2}) \quad (5.69)$$

unde :

$$\begin{aligned}F_j(\gamma \overline{PC^2}) &= \int_0^1 \exp(-\gamma \overline{PC^2} t^2) t^{2j} dt \\ \lambda &= l + l' + m + m' + n + n'\end{aligned}$$

iar  $C_j$  trebuie determinat după cum s-a arătat anterior. În tabelul 5.5 sînt date cîteva exemple.

## Citeva integrale de energie potențială

$V_c =$	$\alpha; A$	$\beta; B$	Valoarea integralei
$\left\langle G_A \left  \frac{1}{r_c} \right  G_B \right\rangle$	$l m n$	$l' m' n'$	
$\left\langle s \left  \frac{1}{r_c} \right  s \right\rangle$	0 0 0	0 0 0	$KN_A N_B \pi \frac{2}{\gamma} F_0(\gamma \overline{PC^2})$
$\left\langle x \left  \frac{1}{r_c} \right  s \right\rangle$	1 0 0	0 0 0	$-KN_A N_B \pi \frac{2}{\gamma} \left[ \frac{\beta}{\gamma} \overline{AB_x} F_0(\gamma \overline{PC^2}) + \overline{PC_x} F_1(\gamma \overline{PC^2}) \right]$
$\left\langle x \left  \frac{1}{r_c} \right  x \right\rangle$	1 0 0	1 0 0	$KN_A N_B \pi \frac{2}{\gamma} \left[ \left( \frac{1}{2\gamma} - \frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB_x^2} \right) F_0(\gamma \overline{PC^2}) - \right.$ $\left. - \left( \frac{1}{2\gamma} + \frac{\alpha-\beta}{\gamma} \overline{AB_x} \overline{PC_x} \right) F_1(\gamma \overline{PC^2}) + \overline{PC_x^2} F_2(\gamma \overline{PC^2}) \right]$
$\left\langle x \left  \frac{1}{r_c} \right  y \right\rangle$	1 0 0	0 1 0	$KN_A N_B \pi \frac{2}{\gamma} \left[ -\frac{\alpha\beta}{\gamma^2} \overline{AB_x} \overline{AB_y} F_0(\gamma \overline{PC^2}) + \right.$ $\left. + \frac{\beta \overline{PC_y} \overline{AB_x} - \alpha \overline{PC_x} \overline{AB_y}}{\gamma} F_1(\gamma \overline{PC^2}) + \right.$ $\left. \overline{PC_x} \overline{PC_y} F_2(\gamma \overline{PC^2}) \right]$

Funcția  $F_j(\gamma \overline{PC^2})$  poate fi calculată după cum urmează. Dacă

$$F_m(W) = \int_0^1 \exp(-Wt^2) t^{2m} dt \quad (5.70)$$

prin substituții succesive de tipul  $u = \exp(-Wt^2)$  și  $dv = t^{2m}$ , găsim o formulare generală:

$$F_m(W) = \frac{\exp(-W)}{2} \Gamma(m+1/2) \sum_{i=0}^{\infty} \frac{W^i}{\Gamma(m+i+3/2)} \quad (5.71)$$

cu:

$$F_{\infty}(W) = 0$$

$$F_m(0) = \frac{1}{2m+1}$$

$$\frac{dF_m(W)}{dW} = -F_{m+1}(W)$$

Pentru valori mari și mici ale lui  $W$  sînt disponibile expresii particulare :

a) Pentru valori mici  $W$  se poate dezvolta  $F_m(W)$  în serii Taylor :

$$F_m(W_0 + \Delta W) = F_m(W_0) + \left( \frac{dF_m(W)}{dW} \right)_{W_0} (W_0 + \Delta W) + \dots$$

și care pentru  $W_0 = 0$  devine :

$$F_m(W) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-W)^i}{i!(2m+2i+1)} \quad (5.72)$$

b) Pentru valori mari  $W$  se scrie :

$$\begin{aligned} F_m(W) &= \int_0^{\infty} \exp(-Wt^2)t^{2m} dt - \int_1^{\infty} \exp(-Wt^2)t^{2m} dt = \\ &= \frac{\Gamma(m+1/2)}{2W^{m+1/2}} - \frac{1}{2W^{m+1/2}} \int_W^{\infty} \exp(-u)u^{m-1/2} du = \\ &= \left( \frac{1}{2W^{m+1/2}} \right) [\Gamma(m+1/2) - f_{\text{err}}(m+1/2, W)] \end{aligned} \quad (5.73)$$

unde  $f_{\text{err}}(a, W)$  este binecunoscuta funcție a erorilor și care poate fi evaluată ca o funcție continuă [25]

$$\begin{aligned} f_{\text{err}}(a, W) &= \int_W^{\infty} \exp(-u)u^{a-1} du = \\ &= W^a \exp(-W) \left( \frac{1}{W+} \frac{1-a}{1+} \frac{1}{W+} \frac{2-a}{1+} \frac{2}{W+} \dots \right) \end{aligned}$$

c) Pentru valori foarte mari  $W$ , deoarece :

$$\lim_{W \rightarrow \infty} f_{\text{err}}(a, W) = 0$$

se scrie :

$$F_m(W) = \frac{\Gamma(m+1/2)}{2W^{m+1/2}} = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \frac{\sqrt{\pi}}{W^{m+1/2}} \quad (5.74)$$

În practică se folosește un tabel al funcției  $W^{m+1/2}F_m(W)$  calculate pentru cîteva valori ale lui  $m$  și  $W$ , după care prin interpolare se obțin valorile corespunzătoare  $F_m$  pentru orice valoare particulară  $W$ . În tabelul 5.6 sînt prezentate cîteva exemple de evaluare a funcției  $F_m(W)$ .

Tabelul 5.6

Exemplu de evaluare a funcției  $F_m(W)$  <sup>a)</sup>

$m$	$W$	Metoda de calcul pentru $F_m(W)$ <sup>b)</sup>		
		$W$ mic (5,72)	$W$ mare (5,73)	$W$ foarte mare <sup>c)</sup> (5,74)
0	1	0,74682(10)	0,74549(25)	0,88623(1)
	2	0,59814(13)	0,59711(14)	0,62666(1)
	3	0,50434(16)	0,50419(11)	0,51166(1)
	4	0,44104(19)	0,44101(9)	0,44311(1)
	5	0,39571(22)	0,39571(8)	0,39633(1)
	6	0,36161(25)	0,36161(7)	0,36180(1)
1	15	0,22883(49)	0,22883(5)	0,22883(1)
	4	0,05284(19)	0,05289(8)	0,05539(1)
	15	0,00763(49)	0,00763(4)	0,00763(1)
2	4	0,01753(19)	0,01774(8)	0,02077(1)
	15	0,00076(49)	0,00076(5)	0,00076(1)

<sup>a)</sup> Diferențele între rezultatele obținute folosind formulele corespunzând lui  $W$  mic și  $W$  mare se datoresc preciziei numerice.

<sup>b)</sup> În paranteze se prezintă extinderea sumei după  $i$ , ceea ce stabilizează rezultatul.

<sup>c)</sup> Nu se obțin rezultate precise sub  $W = 8$ .

În literatură se găsește un material bogat privind evaluarea funcției  $F_m(W)$  [26].

Pentru a evita această tratare lungă (care devine dificilă în cazul numerelor cuantice mari) și evaluarea funcțiilor  $F_m(W)$ , poate fi folosită metoda cuadraturii în evaluarea integralelor. Să ne reîntoarcem la expresia anterioară dată pentru  $V_e$  (5.67), în care se înlocuiește  $\sqrt{\gamma/(1-t^2)}$   $J_h^{(V)}$  prin  $I_h^{(V)}$ :

$$V_e = \frac{2N_A N_B K}{\gamma \sqrt{\pi}} \int_0^1 dt \Lambda(t^2) I_x^{(V)} I_y^{(V)} I_z^{(V)}$$

Produsul  $I_x, I_y, I_z$  este un polinom de grad  $\lambda$  ( $\lambda$  este egal cu suma momentelor unghiulare ale funcțiilor gaussiene:  $\lambda = l + l' + m + m' + + n + n'$ ) în variabila  $t^2$ . Atunci:

$$I_x^{(V)} I_y^{(V)} I_z^{(V)} = P_\lambda(t^2)$$

Integrala după  $\rho$  în expresia  $V_e$  poate fi evaluată prin metoda cuadraturii a lui Rys [27]. Fie  $t_a$  și  $w_a$  factorii de zero și respectiv ponderea asociată polinomului  $k$  al lui Rys (cu  $k$  mai mare decât  $\lambda/2$ ); în acest caz reiese că:

$$\int_0^1 P_\lambda(t^2) \Lambda(t^2) dt = \sum_{a=1}^k I_x^{(V)}(t_a) I_y^{(V)}(t_a) I_z^{(V)}(t_a) w_a \quad (5.75)$$



În final, integralele monodimensionale  $I_h^{(v)}(t_a)$  sînt calculate prin metoda cuadraturii a lui Gauss-Hermite :

$$I_h^{(v)}(t_a) = \sum_{b=1}^q \left\{ \sqrt{\left[ \frac{\sigma_b(1 - t_a^2)}{\gamma} \right]} + \overline{QA_h} \right\}^i \left\{ \sqrt{\left[ \frac{\sigma_b(1 - t_a^2)}{\gamma} \right]} + \overline{QB_h} \right\}^{i'} \omega_b \quad (5.76)$$

unde  $\sigma_b$  și  $\omega_b$  reprezintă zeroul și ponderea asociată polinomului  $q$  al lui Hermite (dacă  $2q$  este mai mare decît  $i + i'$ ). Se pare că această tehnică necesită un timp mai scurt de calcul decît cea care utilizează evaluarea funcției erorilor, în special pentru funcții care au momente unghiulare mari cum ar fi, de exemplu, funcția de tip gaussian  $d$ .

### 5.2.2.8. Integralele de repulsie electronice

Forma generală a integralelor bielectronice folosind funcții de tip gaussian este dată de :

$$\mathcal{R} = \int_{-\infty}^{+\infty} G_A^*(\mathbf{r}_1) G_B^*(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} G_C(\mathbf{r}_2) G_D(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.77)$$

În figura 5.8 sînt prezentate cele două variabile  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  și cele patru centre gaussiene **A, B, C, D** precum și termenul  $r_{12}$  care este norma vectorului  $\mathbf{r}_{12}$ . Componentele carteziene ale acestor vectori sînt :

$$\mathbf{A} = \{A_x; A_y; A_z\}$$

$$\mathbf{B} = \{B_x; B_y; B_z\}$$

$$\mathbf{C} = \{C_x; C_y; C_z\}$$

$$\mathbf{D} = \{D_x; D_y; D_z\}$$

$$\mathbf{r}_1 = \{x_1; y_1; z_1\}$$

$$\mathbf{r}_2 = \{x_2; y_2; z_2\}$$

Să introducem următoarele convenții :

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_1 - \mathbf{A} = \{x_A; y_A; z_A\}$$

$$\mathbf{r}_B = \mathbf{r}_1 - \mathbf{B} = \{x_B; y_B; z_B\}$$

$$\mathbf{r}_C = \mathbf{r}_2 - \mathbf{C} = \{x_C; y_C; z_C\}$$

$$\mathbf{r}_D = \mathbf{r}_2 - \mathbf{D} = \{x_D; y_D; z_D\}$$

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \{x_{12}; y_{12}; z_{12}\}$$

În concordanță cu teorema produsului (5.45), cele patru funcții gaussiene pot fi înlocuite prin două funcții noi :

$$\exp(-\alpha r_A^2) \exp(-\beta r_B^2) = K_1 \exp(-\varepsilon_1 r_P^2)$$

$$\exp(-\gamma r_C^2) \exp(-\delta r_D^2) = K_2 \exp(-\varepsilon_2 r_Q^2)$$

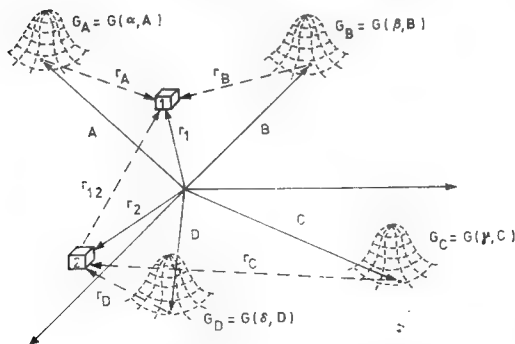


Fig. 5.8. — Definiția vectorială pentru evaluarea integralei bielectronice.

unde :

$$\varepsilon_1 = \alpha + \beta$$

$$\varepsilon_2 = \gamma + \delta$$

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \overline{AB^2}\right)$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\gamma\delta}{\gamma + \delta} \overline{CD^2}\right)$$

$$\mathbf{r}_P = \mathbf{r}_1 - \mathbf{P} = \{x_P; y_P; z_P\}$$

$$\mathbf{r}_Q = \mathbf{r}_2 - \mathbf{Q} = \{x_Q; y_Q; z_Q\}$$

$$\mathbf{P} = (\alpha\mathbf{A} + \beta\mathbf{B})/(\alpha + \beta)$$

$$\mathbf{Q} = (\gamma\mathbf{C} + \delta\mathbf{D})/(\gamma + \delta)$$

Conform relației (5.63) putem înlocui  $1/r_{12}$  cu :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp(-r_{12}^2 \rho) \rho^{-1/2} d\rho$$

Integrala de repulsie electronică devine :

$$\mathcal{R} = \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} U_x^{(R)} U_y^{(R)} U_z^{(R)} \quad (5.78)$$

unde  $U_x^{(R)}$ ,  $U_y^{(R)}$  și  $U_z^{(R)}$  sînt de forma :

$$U_h^{(R)} = \int dh_1 \int dh_2 h_A^k h_B^l h_C^m h_D^n \exp[-\rho(h_2 - h_1)^2] \times \\ \times \exp[-\epsilon_1(h_1 - P_h)^2] \exp[-\epsilon_2(h_2 - Q_h)^2] \quad (5.79)$$

Această expresie este folositoare în obținerea clasică a valorii integrale. Dacă ne reamintim că :

$$h_2 - h_1 = (h_Q + Q_h) - (h_P + P_h) = h_Q - h_P - \overline{PQ_h}$$

Atunci :

$$U_h^{(R)} = \exp(-\rho \overline{PQ_h}^2) \int dh_1 h_A^k h_B^l \exp[-(\epsilon_1 + \rho)h_P^2 - 2\rho \overline{PQ_h}h_P] \times \\ \times \int dh_2 h_C^m h_D^n \exp[-(\epsilon_2 + \rho)h_Q^2 + 2\rho \overline{PQ_h}h_Q + 2\rho h_P h_Q] \quad (5.80)$$

Această integrală dublă poate fi rezolvată într-un mod similar cu acela utilizat în cazul integralelor de atracție nucleară. De exemplu, pentru funcții de tip  $s(k_h = l_h = m_h = n_h = 0$  unde  $h = x, y$  sau  $z$ ) se obține :

$$U_h^{(R)}(ssss) = \exp(-\rho \overline{PQ_h}^2) \int dh_1 \exp \left[ -(\epsilon_1 + \rho)h_P^2 - 2\rho \overline{PQ_h}h_P + \right. \\ \left. + \frac{\rho^2(h_P + \overline{PQ_h})^2}{\epsilon_2 + \rho} \right] \times \int dZ \exp[-(\epsilon_2 + \rho)Z^2]$$

unde  $Z$  reprezintă  $h_Q - \rho(h_P - \overline{PQ_h})/(\epsilon_2 + \rho)$ . Integrala după  $Z$  are soluția :  $\sqrt{\pi/(\epsilon_2 + \rho)}$ . O nouă substituție similară cu ultima conduce la rezultatul final :

$$U_h^{(R)}(ssss) = \frac{\pi}{[\epsilon_1 \epsilon_2 + (\epsilon_1 + \epsilon_2)\rho]^{1/2}} \exp \left[ -\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \overline{PQ_h}^2 \rho}{\epsilon_1 \epsilon_2 + (\epsilon_1 + \epsilon_2)\rho} \right]$$

Ținînd seama de rezultatele pentru  $U_x^{(R)}$ ,  $U_y^{(R)}$  și  $U_z^{(R)}$  și înlocuind  $1 + [\rho(\epsilon_1 + \epsilon_2)]/\epsilon_1 \epsilon_2$  cu  $(1 - t^2)^{-1}$ , se găsește, conform relației (5.70) :

$$\left\langle ss \left| \frac{1}{r} \right| ss \right\rangle = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2 \pi^{5/2}}{\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)^{1/2}} F_0 \left( \frac{\overline{PQ}^2 \epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (5.81)$$

Celălalt tip de integrală de repulsie electronică poate fi de asemenea dedusă după cîteva operații algebrice.

Recent, a devenit evident că procedeul cuadraturii folosit în integrarea numerică [28] prezintă un real interes în calcularea rapidă a integralelor bielectronice care implică momente unghiulare mari [29]. Să revenim la ecuațiile (5.78) și (5.79) :

$$\mathcal{R} = \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} U_x^{(R)} U_y^{(R)} U_z^{(R)}$$

Dacă se aplică de două ori teorema produsului gaussian și se introduc următoarele mărimi :

$$\eta_2 = \varepsilon_2 + \rho$$

$$\bar{h}_2 = \frac{\varepsilon_2 Q_h + \rho h_1}{\varepsilon_2 + \rho}$$

pentru termenul în  $h_2$ , și

$$\eta_1 = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_2 \rho}{\varepsilon_2 + \rho}$$

$$\bar{h}_1 = \frac{\varepsilon_1 P_h + (\varepsilon_2 \rho / (\varepsilon_2 + \rho)) Q_h}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \rho / (\varepsilon_2 + \rho)}$$

pentru termenul în  $h_1$ , folosind notațiile :

$$\theta = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

$$v_h = \eta_1 (h_1 - \bar{h}_1)^2 + \eta_2 (h_2 - \bar{h}_2)^2$$

se poate scrie :

$$\begin{aligned} \mathcal{R} = & \frac{N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty d\rho \rho^{-1/2} \exp\left(-\theta \overline{PC}^2 \frac{\rho}{\theta + \rho}\right) \times \\ & \times \prod_{h=x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_1 h_A^h h_B^h \int dh_2 h_C^h h_D^h \exp(-v_h) \end{aligned} \quad (5.82)$$

Definind o nouă variabilă  $t$  prin :

$$t^2 = \frac{\rho}{\theta + \rho}$$

se găsește

$$\mathcal{R} = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\sqrt{\pi} \theta (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)^{3/2}} \int_0^1 dt \exp(-\theta \overline{P} O^2 t^2) I_x^{(R)} I_y^{(R)} I_z^{(R)} \quad (5.83)$$

$$I_h^{(R)} = (\eta_1 \eta_2)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_1 h_A^k h_B^l \int_{-\infty}^{+\infty} dh_2 h_C^m h_D^n \exp[-v_h(t^2)] \quad (5.84)$$

unde  $\eta_1 \eta_2 = \varepsilon_1 \varepsilon_2 / (1 - t^2)$ . Astfel  $I_h^{(R)}$  este un polinom par în  $t$  [30]. Această integrală poate fi calculată prin metoda cuadraturii lui Rys folosind :

$$P_L(t^2) = I_x^{(R)} I_y^{(R)} I_z^{(R)} \\ \mathcal{R} = \frac{2N_A N_B N_C N_D K_1 K_2}{\theta_1 \sqrt{\pi}} \sum_{a=1}^k I_x^{(R)}(t_a) I_y^{(R)}(t_a) I_z^{(R)}(t_a) w_a \quad (5.85)$$

unde  $k > L/2$ , iar  $t_a$  și  $w_a$  sînt respectiv zeroul și ponderea polinomului  $k$  al lui Rys. Definind acum transformarea :

$$\Gamma(m_h n_h) = \sqrt{\eta_2} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_2 h_C^m h_D^n \exp[-\gamma_2 (h_2 - \bar{h}_2)^2]$$

putem scrie după cîteva operații :

$$\Gamma(m_h n_h) = P_{10}^r r_{01}^s$$

unde :

$$P_{01} = \frac{(h_1 - \bar{h}_{m_h}) \rho}{\eta_2}$$

și

$$P_{10} = \frac{(h_1 - \bar{h}_{n_h}) \rho}{\eta_2}$$

cu :

$$\bar{h}_{m_h} = \frac{(\delta + \rho) C_h - \delta D_h}{\rho}$$

și

$$\bar{h}_{n_h} = \frac{(\gamma + \rho) D_h - \gamma C_h}{\rho}$$

După transformare, expresia generală este o combinație liniară simplă a polinoamelor  $P_{10}$  și  $P_{01}$  ridicate la puteri întregi. În acest caz integrala  $I_h^{(R)}$  se reduce la o sumă de integrale de tipul :

$$\sqrt{\eta_1} \int_{-\infty}^{+\infty} dh_1 h_A^k h_B^l P_{10}^s P_{01}^s \exp[-\gamma_1 (h_1 - \bar{h}_1)^2]$$

Aceste integrale pot fi rezolvate prin metoda cuadraturii a lui Gauss-Hermite și conduc la valoarea lui  $I_h^{(R)}$ .

### 5.2.3. Cîteva caracteristici tehnice privind calcularea integralelor

Deoarece calcularea integralelor necesită un timp îndelungat de calcul, este foarte important să se acorde o atenție deosebită la scrierea programelor. Trebuie reținute două principii : primul se referă la evitarea repetării calculului unei valori, ca în cazul unui indice de tabel sau a unei operații aritmetice; cel de al doilea, strins corelat cu primul, ne conduce la lucru în etaje. Toate integralele corespunzătoare funcțiilor de tip gaussian cu aceiași exponenți gaussieni trebuie să fie calculate în același timp. Acest proces se aplică totuși separat integralelor mono- și bielectronice. Astfel, toate integralele monoelectronice vor fi calculate odată; expresia generală este (vezi și 5.43) :

$$O_{pq} = \langle p | O_1 | q \rangle = \langle q | O_1 | p \rangle$$

Din motive de simetrie trebuie să calculăm doar  $O_{pq}$  pentru care  $q$  este mai mic sau egal cu  $p$ . Numărul integralelor este dat în acest caz de :

$$m_1 = \frac{m(m+1)}{2} \quad (5.86)$$

unde  $m$  reprezintă numărul de orbitale atomice.

Numărul de integrale bielectronice (vezi 5.44) crește mai rapid. Relațiile de simetrie ne permit să scriem :

$$\langle pq | rs \rangle - \langle qp | rs \rangle = \langle qp | sr \rangle - \langle pq | sr \rangle = \langle rs | pq \rangle$$

$$\langle rs | qp \rangle = \langle sr | qp \rangle = \langle sr | pq \rangle$$

și în acest caz numărul integralelor bielectronice este dat de :

$$m_2 = \frac{m_1(m_1+1)}{2} = \frac{1}{8}(m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m) \quad (5.87)$$

Odată cu creșterea lui  $m$ , memoria necesară crește foarte rapid. Deoarece numărul integralelor egale cu zero (sau mai mici decît o limită dată  $\simeq 10^{-8}$ ) crește și el rapid (vezi tabelul 5.7), este în general preferabilă stocarea în memorie într-o ordine arbitrară în locul celei în ordine canonică. În cele ce urmează vom indica memoria necesară în ambele cazuri.

Pentru ordinea canonică :

a) Se introduc în memorie toate integralele.

b) Integrala  $\langle pq | rs \rangle$  se va găsi pe bandă în locul  $k$  dacă :

$$k = \frac{a(a-1)}{2} + b \quad \text{pentru } a \geq b$$

*Tablul 5.7*  
Numărul de integrale bielectronice pentru cîteva  
molecule mici

Molecula	Dimensiunea setului atomic de bază $m$	Numărul integralelor bielectronice $m_2$	Integrale nenule
H <sub>2</sub>	2	6	6(100 %)
LiH	6	231	83(36 %)
H <sub>2</sub> O	7	406	206(51 %)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12	3 081	1740(56 %)
CH <sub>4</sub>	17	11 781	9549(81 %)

unde :

$$a = \frac{p(p-1)}{2} + q \quad \text{pentru } p \geq q \quad (5.88)$$

$$b = \frac{r(r-1)}{2} + s \quad \text{pentru } r \geq s$$

Pentru ordinea arbitrară [31] :

a) Se introduc în memorie numai integralele diferite de zero.

b) Se atribuie o etichetă oricărei integrale. Pentru ușurința memorării vom asambla eticheta integralei într-un singur cuvînt, iar un alt cuvînt va fi utilizat pentru memorarea valorii integralei (ca o constantă de tip întreg).

$$|p|q|r|s|10^8 * \langle pq|rs \rangle|$$

#### 5.2.4. Integralele moleculare

Cînd dorim să schimbăm setul de bază, de exemplu, de la un set atomic la un set de bază molecular, conform cu :

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^m C_{pi} \chi_p \quad (5.89)$$

va trebui să exprimăm integrala într-o nouă formă. Problema nu este complicată pentru integralele monoelectronice, care vor deveni :

$$\langle i|O_1|j \rangle = \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} \langle p|O_1|q \rangle \quad (5.90)$$

dar devine ceva mai dificilă pentru integralele bielectronice [32] :

$$\langle ij|kl \rangle = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi} C_{qj} C_{rk} C_{sl} \langle pq|rs \rangle \quad (5.91)$$

De obicei vom efectua o dublă transformare ; mai întii vom calcula așa numita transformare „pe jumătate” :

$$\langle pq|kl \rangle = \sum_r \sum_s C_{rk} C_{sl} \langle pq|rs \rangle \quad (5.92)$$

și care devine apoi transformarea completă :

$$\langle ij|kl \rangle = \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} \langle pq|kl \rangle \quad (5.93)$$

Poate fi folosit următorul algoritm :

1) Se citește lista integralelor de bază și numărul integralelor diferite de zero ( $m_a$ ) este calculat pentru fiecare pereche  $pq$ ; se observă că integrala  $\langle pq/rs \rangle$  contribuie atât la  $m_a$  cit și la  $m_b$  pentru  $pq = rs$  ( $a$  și  $b$  sint, de fapt, numerele de ordonare asociate cu indicii pereche  $pq$  și  $rs$  din ordonarea canonică; vezi 5.88).

Să presupunem că este posibilă memorarea simultană a  $K$  integrale în memoria accesibilă direct și sint disponibile  $N$  cuvinte în memoria centrală; putem astfel defini numerele întregi  $\beta$  și  $\gamma$  :

$$\beta = \frac{N}{m_1} = \frac{2N}{m(m+1)}$$

$$\gamma = \frac{a_{\max} - a_{\min}}{\beta} + 1$$

unde  $a_{\max}$  este :

$$\sum_{a=a_{\min}}^{a_{\max}+1} m_a > K$$

2) Integralele sint citite în unitatea centrală, identificate prin indicele pereche  $pq$  (asamblat ca un întreg  $a$ ; vezi 5.88) și distribuite într-un fișier corespunzător ( $1 \rightarrow \gamma$ ) vezi figura 5.9). Cînd o înregistrare este completă, ea va fi scrisă într-un dispozitiv direct accesibil.

3) După gruparea integralelor în raport cu indicii pereche în domeniul  $[a_{\min}, a_{\max}]$ , le vom citi încă odată în unitatea centrală folosind o înlăntuire inversă în scopul colectării tuturor integralelor care aparțin aceluiași grup. Integralele sint acum memorate în  $\beta$  blocuri de indici cuprinși între  $a_{\min}$  și  $a_{\max}$ ; în fiecare bloc, integralele sint ordonate în raport cu perechea de indici  $rs$  (cu valoarea  $b$  asociată; vezi (5.88)). Acum transformarea pe jumătate poate fi calculată ca un produs matriceal :

$$\langle pq|kl \rangle = (\dots C'_{ik} \dots) (\langle pq|\dots \rangle) \begin{pmatrix} \vdots \\ C_{il} \\ \vdots \end{pmatrix}$$

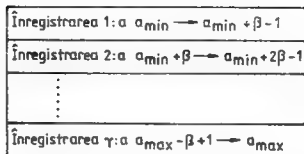
Integralele diferite de zero sint scrise într-un fișier secvențial. Acest lucru se realizează de  $\beta$  ori (odată pentru fiecare bloc) și etapa 3 trebuie repetată de  $\gamma$  ori (odată pentru fiecare revenire din memoria direct accesibilă) (vezi fig. 5.9).

4) Odată obținută transformarea pe jumătate vom repeta întreaga procedură (etapele 1—3) pentru a calcula integralele  $\langle ij|kl \rangle$ .

Acest proces necesită un minim de operații și un timp minim de intrare ieșire. El poate fi aplicat pe majoritatea calculatoarelor.



Fișier secvențial

Toate integralele  
(pq|rs)

Fișier cu acces direct



Numai integralele k

Numai integralele N

Adresa ultimei înregistrări

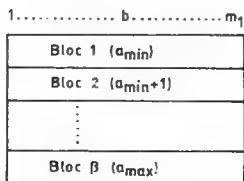


Numărul real de integrale

Pasul 3

Memoria centrală

Fișier cu acces direct



Fișier secvențial

Toate integralele  
(ijklrs)

Fig. 5.9. — Strategia de calcul a integralelor moleculare biclectronice.

## 5.3. Metoda cimpului selfconsistent

### 5.3.1. Problema cimpului selfconsistent

Problema care se pune acum este aceea de a găsi o soluție explicită a ecuațiilor Hartree-Fock (vezi capitolul 4) prin dezvoltarea orbitalelor moleculare ( $\varphi$ ) ca o combinație liniară de funcții atomice ( $\chi$ ):

$$\varphi_i = \sum_p C_{pi} \chi_p$$

Trebuie să determinăm coeficienții (C) ai dezvoltării prin rezolvarea problemei de pseudovalori proprii (4.20) sau (4.28) și care reprezintă ecuațiile RHF [33], respectiv UHF [34]. În ambele cazuri expresia este de forma:

$$\sum_q \langle \chi_p | h^{\text{HF}} | \chi_q \rangle C_{qi} = \sum_q \epsilon_i \langle \chi_p | \chi_q \rangle C_{qi}$$

Sau, în notație matriceală :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}} = \mathbf{S}\mathbf{C}\mathbf{e} \quad (5.94)$$

Deoarece operatorul Hartree-Fock depinde de coeficienții LCAO ( $\mathbf{h}^{\text{HF}} = \mathbf{h}^{\text{HF}}(\mathbf{C})$ ), problema de valori proprii poate fi rezolvată numai printr-o metodă iterativă. Și mai mult, ea necesită o inițializare ( $\mathbf{C}(0)$ ). Schematic procedeul cîmpului selfconsistent poate fi descris astfel :

$$\text{Alegerea } \mathbf{C}(0) \rightarrow \text{formarea } \mathbf{h}^{\text{HF}}(\mathbf{C}(0)) \rightarrow \text{rezolvarea } \mathbf{h}^{\text{HF}}(\mathbf{C}(0))\mathbf{C}(1) = \mathbf{e}(1)\mathbf{S}\mathbf{C}(1) \rightarrow \quad (5.95)$$

dacă  $\mathbf{C}(1) \neq \mathbf{C}(0)$  se înlocuiește  $\mathbf{C}(0)$  cu  $\mathbf{C}(1)$  și se repetă operațiile, iar în caz contrar se oprește.

Deși setul ecuațiilor (5.94) nu poate fi rezolvat direct, există transformări care permit înlocuirea acestor ecuații printr-o altă problemă de pseudovalori proprii :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}}\mathbf{C}^\perp = \mathbf{e}\mathbf{C}^\perp \quad (5.96)$$

Ortonormalizarea canonică a lui Löwdin este unul din procedeele cel mai des utilizat [1] (vezi paragraful 5.1.5). Dacă  $\mathbf{T}$  este o matrice unitară care diagonalizează matricea de acoperire  $\mathbf{S}$  :

$$\mathbf{T}^+\mathbf{S}\mathbf{T} = \mathbf{S}_0 \quad (5.97)$$

putem defini un nou set de coeficienți LCAO ( $\mathbf{C}^\perp$ ) corelați cu vechii coeficienți ( $\mathbf{C}$ ) printr-o matrice de transformare  $\mathbf{V}$  :

$$\mathbf{C} = \mathbf{V}\mathbf{C}^\perp \quad (5.98)$$

unde :

$$\mathbf{V} = \mathbf{S}_0^{-1/2} \mathbf{T}^+$$

Prin introducerea relației (5.98) în (5.94) și înmulțirea la stînga cu  $\mathbf{V}$  se obține :

$$\mathbf{V}\mathbf{h}^{\text{HF}}\mathbf{V}^+ \mathbf{C}^\perp = \mathbf{e}\mathbf{V}\mathbf{S}\mathbf{V}^+ \mathbf{C}^\perp \quad (5.99)$$

Această relație este identică cu relația (5.96) dacă  $\mathbf{V}\mathbf{S}\mathbf{V}^+ = \mathbf{E}$  (matricea unitate) ceea ce conduce la :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}}\mathbf{C}^\perp = \mathbf{V}\mathbf{h}^{\text{HF}}\mathbf{V}^+ \quad (5.100)$$

Rezultă că procedeul de ortonormalizare al lui Löwdin nu afectează valoarea așteptată a energiei totale și corespunde numai la transformarea vechiului set de bază atomic ( $\chi$ ) într-un nou set ( $\chi^\perp$ ) cu :

$$\chi^\perp = \chi\mathbf{V}^+ \quad (5.101)$$

În concordanță cu definiția anterioară noul set de bază nu mai este de natură atomică, funcțiile  $Z^\perp$  fiind delocalizate pe întreaga moleculă. Chiar dacă matricea de acoperire între orbitalele  $Z$  este o matrice pătrată simetrică, noua matrice  $S(S^\perp)$  definită în cadrul orbitalelor  $Z^\perp$  devine matricea unitate. Într-un astfel de caz problema de pseudovalori proprii (5.96) poate fi rezolvată prin folosirea unui algoritm de diagonalizare obișnuit. În plus, ecuația (5.100) evită transformarea integralelor bielectronice într-un set de bază ortogonal; ambele matrice Hartree-Fock sînt corelate simplu printr-un produs matriceal dublu. În tabelul 5.8 sînt prezentate relațiile care leagă cele două seturi ( $Z$ ) și ( $Z^\perp$ ).

Tabelul 5.8

Correspondența dintre anumite mărimi exprimate în raport cu seturi de bază ortogonale și neortogonale

	Set de bază neortogonal (de obicei set de bază atomic)	Set de bază ortogonal
Set de bază atomic (vector linie)	$Z$	$Z^\perp = ZV^+$
Matricea de acoperire	$S = \begin{pmatrix} 1 & \neq 0 \\ & \ddots \\ \neq 0 & 1 \end{pmatrix}$	$S^\perp = VSV^+ = E$
Orbitale moleculare (vector linie)	$\phi = ZC$	$\phi = Z^\perp C^\perp$
Coeeficienți LCAO	$C = V^+C^\perp$	$C^\perp = S_0VC = VSC$
Matrice de densitate SCF*	$D = C\eta C^+$	$R = C^\perp\eta C^{\perp+}$
expresie generală	$D = V^+RV$	$R = S_0VDV^+S_0 = VSDSV^+$
pentru orbitale ocupate	$D_1 = C\eta_{oc}C^+$	$R_1 = C^\perp\eta_{oc}C^{\perp+}$
pentru orbitale libere	$D_2 = C\eta_{vac}C^-$	$R_2 = C^\perp\eta_{vac}C^{\perp+}$
Condiția de idempotență a proiectoarelor	$D_1 = D_1SD_1$ $D_2 = D_2SD_2$ $0 = D_1SD_2 = D_2SD_1$ $S^{-1} = D_1 + D_2$	$R_1 = R_1^2$ $R_2 = R_2^2$ $0 = R_1R_2 = R_2R_1$ $E = R_1 + R_2$ $\text{tr}(R_1) = \text{tr}(\eta_{oc}) = n$ $\text{tr}(R_2) = \text{tr}(\eta_{vac}) = m - n$
Matricea Hartree-Fock	$h^{HF}$	$h^{HF\perp} = Vh^{HF}V^+$
Problema de pseudovalori proprii	$h^{HF}C = \epsilon SC$	$h^{HF\perp}C^\perp = \epsilon C^\perp$
Condiția de staționaritate	$h^{HF}DS - SDh^{HF} = 0$	$h^{HF\perp}R - Rh^{HF\perp} = 0$
Matricea de ortogonalizare	$T^+ST = S_0$ $V = S_0^{-1/2}T^+ = (S^{-1/2})^+$ $VV^+ = S_0^{-1}$ $V^+V = S^{-1}$	

\* ) este o matrice pătrată diagonală. Termenii diagonali sînt 1 sau 0 după cum dorim să includem sau nu orbitalul corespunzător în matricea de densitate.

Este interesant de observat că matricele de densitate SCF au toate proprietățile proiectoarelor cînd sînt exprimate în termenii unui set de bază ortogonal [35]. Astfel  $\mathbf{R}_1$  (definit în tabelul 5.8) corespunde la un proiector în subspațiul orbitalelor ocupate, în timp ce  $\mathbf{R}_2$  la un proiector în subspațiul orbitalelor virtuale. Acești proiectori sînt idempotenți ( $\mathbf{R}_1^2 = \mathbf{R}_1$  și  $\mathbf{R}_2^2 = \mathbf{R}_2$ ), subspațiile asociate nu se acoperă ( $\mathbf{R}_1\mathbf{R}_2 = \mathbf{R}_2\mathbf{R}_1 = 0$ ) și sînt complementari ( $\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2 = \mathbf{E}$ , rezolvarea identității).

### 5.3.2. Relația dintre soluțiile RHF și UHF pentru sistemele strat-deschis

Putem utiliza formalismul proiectoarelor pentru a găsi un mod de a corela soluția Hartree-Fock nerestrictivă cu cea restrictivă, acesta constînd în proiectarea soluției UHF în subspațiul corespunzător de tip restrictiv. Există cel puțin trei argumente în sprijinul acestui procedeu :

a) Nu există nici o garanție că poate fi găsită o funcție de undă UHF care să corespundă unei stări de spin pure (funcție proprie operatorilor  $S^2$  și  $S_z$ ). Pe de altă parte se știe că „un singur determinant Slater cu  $n_\alpha$  electroni de spin  $+\frac{1}{2}$  și  $n_\beta$  electroni de spin  $-\frac{1}{2}$ , astfel că  $n_\alpha \geq n_\beta$ , reprezintă o stare de spin pură, dacă și numai dacă numărul orbitalelor dublu ocupate este egal cu  $n_\beta$ ” [36]. Aceasta corespunde la o funcție de tip RHF, numărul cuantic asociat  $S$  fiind egal cu  $\frac{1}{2}(n_\alpha - n_\beta)$ .

b) Este de asemenea mult mai simplu de efectuat un calcul de interacție configurațională dacă se dispune de un set unic de orbitale moleculare utilizat atît pentru electronii  $\alpha$  cît și pentru cei  $\beta$ , care să corespundă unei funcții de undă asociate unei stări de spin pure.

c) Totuși, la nivelul aproximației SCF este mai folositoare efectuarea unui calcul de tip UHF decît unul RHF. Calculele UHF sînt în general recunoscute ca fiind mai bune în studierea suprafețelor de energie potențială a moleculelor în afara domeniului de echilibru [37]. Este bine cunoscut că un calcul de tip RHF disociază molecula în stări electronice greșite.

Din aceste motive să construim proiectorii pe subspațiile orbitalelor moleculare ocupate  $\alpha$  și  $\beta$  :

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{C}^\dagger \boldsymbol{\eta}_\alpha \mathbf{C}^{1+} \quad (5.102)$$

$$\mathbf{R}_\beta = \mathbf{C}^\dagger \boldsymbol{\eta}_\beta \mathbf{C}^{1+}$$

unde  $\boldsymbol{\eta}_\alpha$  și  $\boldsymbol{\eta}_\beta$  sînt matrice diagonale pătrate. Toți termenii diagonali sînt 0 sau 1 după cum orbitalul corespunzător este ocupat de un electron cu spinul corect ( $\alpha$  pentru  $\boldsymbol{\eta}_\alpha$  și  $\beta$  pentru  $\boldsymbol{\eta}_\beta$ ) sau nu, de unde rezultă că  $\mathbf{R}_\alpha$  este construit cu ajutorul orbitalelor ocupate  $\alpha$ , iar  $\mathbf{R}_\beta$  cu cele  $\beta$ . Ținînd seama de (4.63), matricea de densitate de ordinul întii exceptînd spinul este definită în calculul UHF prin :

$$\rho^{\text{UHF}}(r_1 r_1') = \sum_{pq} \chi_p(r_1) (\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{R}_\beta)_{pq} \chi_q^*(r_1')^+ \quad (5.103)$$

Similar, pentru obținerea orbitalelor naturale putem găsi o matrice de transformare  $U$  care să diagonalizeze  $R_\alpha + R_\beta$ :

$$U^+(R_\alpha + R_\beta)U = \eta$$

unde  $0 \leq \eta_{ii} \leq 2$  și  $\eta_{ij} = 0$  pentru  $i \neq j$ . Astfel, se pare că putem defini un set nou de orbitale moleculare de bază prin:

$$\phi^{\text{RHF}} = \chi^\perp U = \chi V^\perp U = \chi C^{\text{RHF}} \quad (5.104)$$

Această transformare nu modifică matricea de densitate de ordinul întâi:

$$\rho^{\text{UHF}}(r_1 r_1') = \sum_{pq} \chi_p (C^{\text{RHF}} \eta C^{\text{RHF}})_{pq} \chi_q^* \quad (5.105)$$

unde  $\eta$  reprezintă numărul de ocupare asociat cu noile orbitale moleculare. Deși  $\eta$  nu sînt numere întregi, valorile lor sînt de cele mai multe ori apropiate de zero, unu sau doi. Dacă rotunjim elementele diagonale ale matricei  $\eta$  de  $n_\beta$  ori la valoarea doi, de  $n_\alpha - n_\beta$  ori la unu și  $m - n_\alpha$  ori (dacă  $m$  este numărul funcțiilor de bază utilizate) la zero, obținem o nouă funcție de undă de tip restrictiv. Energia totală asociată va fi întrucîtva mai mare în raport cu soluția UHF, iar determinantul Slater RHF pe care-l construim, depinde de care dintre orbitale sînt dublu ocupate, simplu ocupate sau libere.

### 5.3.3. Capacitatea de convergență a metodei SCF

Pînă acum nu ne-am ocupat de procesul de convergență în sine. Deși definit logic prin (5.95) nu întotdeauna poate fi ușor aplicat dar conduce, în mod normal, la un rezultat convergent pentru starea fundamentală electronică a moleculei. Totuși se poate întîmpla ca modificările survenite de la o iterație la alta privind orbitalele, să fie mari (de exemplu simetria orbitalelor ocupate, finale, poate fi diferită de aceea a orbitalelor inițiale). În plus, expresia (5.95) nu prezintă nici o garanție privind convergența.

Uneori metoda clasică Hartree-Fock nu conduce la convergență, rezultatele fiind divergente sau oscilante. Cu toate acestea, s-au făcut încercări de a asigura o descreștere a energiei cu viteze mici pînă la viteze mari de convergență [38–40].

Expunem în continuare ideile de bază din lucrările lui Seeger și Pople [39] și care reprezintă o generalizare a lucrării lui Millier și Saunders [40].

Începînd o iterație în metoda SCF (vezi 5.95) este de dorit să se caute spațiul complet de spin-orbitale pentru atingerea unei valori minime a energiei de-a lungul unei căi care conține punctul de plecare (aceasta este denumită de obicei, cercetare univariantă). Fiind date cîteva funcții de spin-orbitale de pornire în termenii unui set de bază atomic:

$$\phi^0 = \chi C^0 \quad (5.106)$$

putem construi matricea corespunzătoare Hartree-Fock ( $\mathbf{h}^{\text{HF}}(\mathbf{C}^0)$ ). Această matrice poate fi exprimată în termenii setului de bază a spin-orbitalelor de încercare în locul celui atomic :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}_0}(\mathbf{C}^0) = \mathbf{C}^0 + \mathbf{h}^{\text{HF}}(\mathbf{C}^0)\mathbf{C}^0 \quad (5.107)$$

și împărțită între orbitalele de spin ocupate (indice 1) și virtuale (indice 2)

$$\mathbf{h}^{\text{HF}_0}(\mathbf{C}^0) = \begin{pmatrix} \mathbf{h}_{11}^0 & \mathbf{h}_{12}^0 \\ \mathbf{h}_{21}^0 & \mathbf{h}_{22}^0 \end{pmatrix}$$

Această împărțire ne permite să definim spin-orbitalele pseudocanonice (PCSO) ( $\Phi^p$ ); dacă  $\mathbf{Q}_1$  și  $\mathbf{Q}_2$  sînt transformări unitare care diagonalizează  $\mathbf{h}_{11}^0$  și respectiv  $\mathbf{h}_{22}^0$  (cu valorile proprii  $\varepsilon_1$  și  $\varepsilon_2$ ), atunci :

$$\Phi^p = \Phi^0 \begin{pmatrix} \mathbf{Q}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{Q}_2 \end{pmatrix} = \Phi^0 \mathbf{Q}$$

Matricea Hartree-Fock corespunzătoare devine :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}_p}(\mathbf{C}^0) = \mathbf{Q}^t \mathbf{h}^0(\mathbf{C}^0) \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{A} & \varepsilon_2 \end{pmatrix} = \varepsilon + \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{A} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.108)$$

unde :

$$\mathbf{A} = \mathbf{Q}_2^t \mathbf{h}_{21}^0 \mathbf{Q}_1$$

Să aplicăm acum o transformare unitară  $V(\lambda)$  asupra PCSO. S-a presupus că elementele acestei matrice variază cu un parametru adimensional, noul set de spin-orbitale fiind :

$$\Phi(\lambda) = \Phi^p \mathbf{V}(\lambda) \quad (5.109)$$

iar coeficienții LCAO asociați sînt dați de :

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{C}^0 \mathbf{Q} \mathbf{V}(\lambda) \quad (5.110)$$

Aceștia pot fi utilizați mai departe în rezolvarea ecuației de pseudovalori proprii (5.94) a etapei de iterație curentă. Problema care se pune este aceea de a selecta o matrice de transformare  $\mathbf{V}(\lambda)$  corespunzătoare și care va fi generată de diagonalizarea unei matrice Hartree-Fock generale  $\mathbf{h}^{\text{HF}}$  :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}\lambda} = \varepsilon + \lambda \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{J}^+ \\ \mathbf{J} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (5.111)$$

Derivata corespunzătoare a energiei electronice în raport cu parametrul  $\lambda$  este :

$$\left( \frac{d\varepsilon(\lambda)}{d\lambda} \right)_{\lambda=0} = - \sum_i^{\text{oc}} \sum_k^{\text{vac}} \frac{J_{ki} A_{ki}^+ + J_{ki}^+ A_{ki}}{\varepsilon_k - \varepsilon_i} \quad (5.112)$$

Este de dorit o alegere mai generală a lui  $\mathbf{J}$ , în locul lui  $\mathbf{A}$ , și care să conțină un factor de pondere care depinde de separarea dintre orbitalele virtuale și cele ocupate ( $\epsilon_k - \epsilon_i$ ), pentru a evita înlocuirea unui orbital ocupat cu unul virtual:

$$J_{ki} = A_{ki} \left( \frac{\epsilon_k - \epsilon_i}{\Delta} \right)^q \quad (5.113)$$

unde  $\Delta$  asigură ca dimensiunea lui  $J_{ki}$  să fie aceeași ca aceea a lui  $A_{ki}$ . În acest scop poate fi folosită o diferență de energie medie:

$$\Delta^q = \frac{\sum_i^{\text{oc}} \sum_k^{\text{virt}} (\epsilon_k - \epsilon_i)^q}{(m - n)n} \quad (5.114)$$

unde  $q$  este un parametru real și care poate fi ales pentru a optimiza valoarea medie a energiei;  $m$  și  $n$  reprezintă dimensiunea setului atomic de bază, respectiv numărul electronilor. Experiența a arătat că cele mai bune rezultate pentru energie se obțin când parametrul  $q$  este foarte apropiat de zero.

Acest procedeu necesită numai 66% din numărul de iterații obișnuit, dar matricea Hartree-Fock trebuie evaluată de două ori pentru fiecare iterație.

### 5.3.4. Metoda extrapolării

În cazul în care procesul iterativ decurge în condiții bune, dar viteza convergenței este prea mică, este permisă încercarea unei metode de extrapolare, ce constă în a găsi o aproximație mai bună, plecând de la rezultatele obținute în urma unui număr mic de iterații succesive. În mod curent sunt utilizate două scheme de extrapolare, care utilizează trei seturi de vectori sau matrice de densitate (notate cu  $i-2$ ,  $i-1$  și  $i$ ) provenite de la două iterații succesive.

Prima metodă este metoda lui Ditken care presupune o descreștere geometrică a erorilor. Soluția extrapolată este dată de:

$$D_1(\text{ext}) = \frac{D_1(i)D_1(i-2) - D_1^2(i-1)}{D_1(i) - 2D_1(i-1) + D_1(i-2)} \quad (5.115)$$

unde adunările și multiplicările sint efectuate termen cu termen.

În a doua metodă se presupune că modificările matricei de densitate în cadrul procesului iterativ descriu o spirală într-un plan centrat în jurul soluției SCF. Să definim modificările matricei de densitate între două

iterații succesive prin următorii vectori (vezi fig. 5.10a)

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_0 &= D_1(i) - D_1(i-1) \\ \mathbf{V}_1 &= D_1(i-1) - D_1(i-2) \\ \mathbf{V}_2 &= D_1(i-2) - D_1(i-3) \end{aligned} \quad (5.116)$$

Înainte de efectuarea extrapolării trebuie să ne asigurăm că cei trei vectori  $\mathbf{V}_0$ ,  $\mathbf{V}_1$  și  $\mathbf{V}_2$  sunt aproape coplanari. Conform figurii 5.10 b unghiul  $\psi$  dintre  $\mathbf{V}_2$  și planul  $\mathbf{V}_0, \mathbf{V}_1$  este dat de :

$$\cos \psi = \frac{|\mathbf{u}|}{|\mathbf{V}_2|} = \left[ \frac{a^2(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_0) + b^2(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_1) + 2ab(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1)}{(\mathbf{V}_2 \cdot \mathbf{V}_2)} \right]^{1/2} \quad (5.117)$$

unde :

$$a = \frac{(\mathbf{V}_2 \cdot \mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_2)}{(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1)^2}$$

$$b = \frac{(\mathbf{V}_2 \cdot \mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_0) - (\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1)(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_2)}{(\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_0)(\mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_1) - (\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1)^2}$$

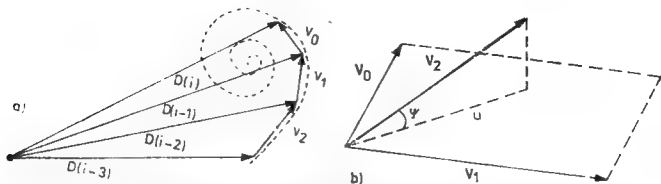


Fig. 5.10 — Convergența în spirală a matricei de densitate: (a) în spațiul matricei de densitate, și (b) în spațiul variațiilor matricei de densitate.

Pentru extrapolare se cere ca, de obicei,  $\cos \psi$  să fie mai mare decât 0,99. În acest caz soluția extrapolată este

$$D_1(\text{ext}) = \frac{\alpha D_1(i) + \beta D_1(i-1) + \gamma D_1(i-2)}{\alpha + \beta + \gamma} \quad (5.118)$$

unde

$$\alpha = \mathbf{V}_1 \cdot \mathbf{V}_1$$

$$\beta = -2\mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_1$$

$$\gamma = \mathbf{V}_0 \cdot \mathbf{V}_0$$



Această ultimă ecuație poate fi transformată într-o extrapolare pe patru puncte dacă vom înlocui parametrii  $\alpha$ ,  $\beta$  și  $\gamma$  prin alții, definiți ca :

$$\alpha = a, \quad \beta = b \quad \text{și} \quad \gamma = -1$$

unde  $a$  și  $b$  sînt aceiași ca în ecuația (5.117).

Deși aceste scheme de extrapolare pot fi de un real folos, ele nu pot fi aplicate cînd ne găsim foarte departe de soluțiile exacte.

### 5.3.5. Transformarea orbitalelor corespunzătoare

Pentru calculele care implică un set de bază minim, metoda Hückel generalizată oferă de cele mai multe ori un set suficient de precis de vectori de pornire. În astfel de cazuri este de așteptat să nu avem dificultăți în ceea ce privește convergența procesului, dificultăți care apar la utilizarea unui set de bază mare cum ar fi un set de valență scindat, dublu zeta sau polarizat. O soluție adoptată [42] în depășirea acestor dificultăți a fost aceea de a exprima funcția de undă obținută prima dată prin utilizarea unui set de bază minim, printr-un set mai mare de funcții atomice pe care dorim să le folosim. Să presupunem că este cunoscută funcția de undă a sistemului studiat pentru o bază mică ( $\chi^i$ ), orbitalele moleculare ocupate asociate ( $\varphi_i^i$ ) fiind :

$$\varphi_i^i = \chi^i \mathbf{C}_i^i \quad (5.119)$$

Cum se poate genera un set nou de orbitale ( $\varphi_i^I$ ) în termenii unui set de bază atomic mai mare ( $\chi^I$ ) ? Aceasta se poate realiza prin maximizarea acoperirii între cele două seturi :

$$\varphi_i^I = \chi^I \mathbf{C}_i^I \quad (5.120)$$

astfel că :

$$\langle \varphi_i^i | \varphi_i^I \rangle$$

să fie cît mai mare posibil.

Setul de bază ortonormat care corespunde la  $\chi^I$  este :

$$\chi^{I+} = \chi^I (\mathbf{V}^I)^+$$

Acoperirea sa cu setul de orbitale moleculare ocupate este :

$$\mathbf{P} = \langle \varphi_i^i | \chi^{I+} \rangle = (\mathbf{C}_i^i)^+ \langle \chi^i | \chi^I \rangle (\mathbf{V}^I)^+ \quad (5.121)$$

Fie  $\mathbf{U}$  vectorii proprii ortonormați ai matricei hermitice  $\mathbf{P}^+ \mathbf{P}$  :

$$(\mathbf{P}^+ \mathbf{P}) \mathbf{U} = \mathbf{U} \lambda \quad (5.122)$$

Vectorii proprii care corespund la valori proprii  $\lambda$  egale cu zero, aparțin spațiului acoperit de orbitale virtuale, ceilalți aparținând spațiului acoperit de orbitalele ocupate. Fie  $U_1$  partea din  $U$  care conține acești ultimi vectori proprii. Această matrice nu este decît matricea coeficienților LCAO pe care dorim să-i obținem exprimați în setul de bază ortonormat ( $\chi^{(1)}$ ). În acest caz găsim :

$$C'_1 = (V^1) + U_1 \quad (5.123)$$

ceea ce conduce la evaluarea expresiei (5.120).

### 5.3.6. Privire generală asupra schemei logice a metodei SCF

În figura 5.11 este prezentată organigrama unui program SCF. Mai întîi este calculată matricea de ortogonalizare ( $V$ ) a lui Löwdin după care trebuie să fie generat un set de vectori de pornire; pentru aceasta fie că se efectuează un calcul de tip Hückel prin care se construiește și diagonalizează o matrice Hartree-Fock aproximativă (uneori această matrice este înlocuită cu matricea hamiltonianului corpului atomic, dar rezultatele sînt slabe), fie că se caută orbitalele corespunzătoare din funcția de undă obținută într-un alt cadru (adică folosind un set de orbitale minim), fie că se folosesc vectorii de încercare corespunzători, de exemplu, orbitalele moleculare obținute într-un calcul anterior pentru o geometrie puțin diferită. Următoarea etapă constă în a opta între un calcul de tip strat-închis sau deschis corespunzător vectorilor de ocupare  $\eta_\alpha$  și  $\eta_\beta$ ; apoi sînt calculate matricele de densitate și se începe calculul SCF propriu-zis.

După evaluarea matricei Hartree-Fock se poate, dacă se cere, efectua o cercetare univariantă în cadrul spin-orbitalelor pseudocanonice, în scopul îmbunătățirii matricelor de densitate curente. Se efectuează iterația și este calculată energia totală. La sfîrșitul fiecărei iterații se verifică dacă este atins pragul de convergență prin compararea energiei totale obținute în iterația curentă cu cea obținută într-o iterație anterioară. Această verificare evită în același timp și propagarea unei soluții divergente. Decizia privind convergența în sine este în general luată prin compararea ultimelor două matrice de densitate :

$$\frac{\sum_p \sum_{q < p} [D_{pq}(i) - D_{pq}(i-1)]^2}{m(m-1)/2} = \text{r.m.s.} \leq \epsilon^2 \quad (5.124)$$

De notat că în blocul matricelor de densitate pot fi comparate matricele coeficienților; în acest caz trebuie să ne asigurăm că ambele seturi de vectori —  $C(i-1)$  și  $C(i)$  — au aceeași fază relativă. Semnul relativ al vectorilor obținuți în iterații succesive poate fi întîmplător, dar aceasta nu afectează funcția de undă sau matricele de densitate. Astfel, media

pătratică reziduală (r.m.s.\*) trebuie să fie mai mică decât o limită dată ( $\epsilon^2$ ). Acest criteriu asigură atât staționaritatea energiei cit și pe cea a matricei de densitate (fapt important cînd dorim evaluarea altor proprietăți moleculare). Dacă inegalitatea (5.124) nu este satisfăcută procesul de iterație trebuie să continue, dar înainte de a începe o nouă etapă se verifică de obicei dacă a fost atins sau nu numărul maxim de iterații. În final, se poate efectua o extrapolare dacă există suficiente matrice de densitate (de la ultima extrapolare) și dacă procesul de convergență decurge corespunzător.

### 5.3.7. Orbitalele SCF și localizabilitatea lor

După efectuarea calculului SCF dispunem de orbitale moleculare, ca soluții ale ecuației (5.94) și care sînt cunoscute sub denumirea de orbitale canonice. Totuși trebuie reamintit că forma generală a ecuațiilor Hartree-Fock este dată de (5.14), adică :

$$h^{HF}\Phi = \Phi\epsilon$$

sau

$$h^{HF}\varphi_i = \sum_j \epsilon_{ij} \varphi_j \quad (5.125)$$

unde  $\epsilon$  este matricea multiplicatorilor Lagrange, introdusă pentru a asigura ortogonalitatea în timpul procesului de extremizare.

Să definim o matrice unitară de transformare  $T$  astfel ca :

$$\Phi = \Theta T \quad (5.126)$$

Atunci :

$$h^{HF}\Theta = \Theta T \epsilon T^+ = \Theta \epsilon' \quad (5.127)$$

Există deci o infinitate de soluții care diferă numai printr-o transformare unitară. Dacă trebuie să determinăm  $n$  orbitale, există  $n^2$  multiplicatori Lagrange, ortonormalitatea introduce  $n(n-1)/2$  condiții, conducînd la  $n(n-1)/2$  valori arbitrare. Dacă vom anula parametri rămași, vom suprima elementele nedigonale și vom avea, unic definit, sistemul de ecuații în forma sa canonică (4.17); acesta conduce la o reprezentare orbitală canonică de un interes particular deoarece soluția sa se obține prin algoritmul bine cunoscut de diagonalizare. Acum este interesant să considerăm modul în care pot fi obținute orbitale localizate pe legături chimice, pe perechi neparticipante și pe corpuri atomice, mai curînd decît orbitale canonice delocalizate, deoarece primele sînt mai apropiate de intuiția chimică. O bună alegere a multiplicatorilor Lagrange rămași ar conduce la aceste orbitale, dar din păcate o astfel de alegere apriori este dificilă.

\* Residual mean square.

Alegerea  
vectorilor de  
pornire

Decide între  
stratul închis și  
stratul deschis

Procedeu SCF  
prima iterație:

Sfârșitul  
iterațiilor sau  
continuare?

Pornire

$$T^*ST = S_0$$

$$V = S_0^{-1/2}T^+$$

?

Se construiește  $h^{HF}$   
(incercare)

$$C^L(Vh^{HF}V^+)C^L = \epsilon$$

$$C = V^*C^L$$

$$P = [C_1^S]^* \langle \chi | \chi \rangle V^+$$

$$U^* P^* P U = \lambda$$

$$C = V^* U$$

Citește matricea  
coeficienților

strat închis RHF

strat deschis UHF

?

$$D = C\eta C^+$$

$$D_\alpha = C_\alpha \eta_\alpha C_\alpha^+$$

$$D_\beta = C_\beta \eta_\beta C_\beta^+$$

Construiește  $h^{HF}(D)$

Dacă se cere, execută o alegere a spin orbitalelor pseudocanonice

$$h^{HF} = Vh^{HF}V^+$$

$$C^{L+} h^{HF} C^L = \epsilon$$

$$C = V^* C^L$$

$$D = C\eta C^+$$

$$\epsilon_e = \frac{1}{2} \sum_{pq} (h_{pq}^N + h_{pq}^{HF}) D_{pq}$$

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_e + \epsilon_n$$

Construiește  $h_\alpha^{HF}(D_\alpha D_\beta)$

$$h_\alpha^{HF} = V h^{HF} V^+$$

$$C_\alpha^{L+} h_\alpha^{HF} C_\alpha^L = \epsilon_\alpha$$

$$C_\alpha = V^* C_\alpha^L$$

$$D_\alpha = C_\alpha \eta_\alpha C_\alpha^+$$

$$\epsilon_{e\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{pq} (h_{pq}^N + h_{\alpha pq}^{HF}) D_{\alpha pq}$$

Construiește  $h_\beta^{HF}(D_\alpha D_\beta)$

$$h_\beta^{HF} = V h^{HF} V^+$$

$$C_\beta^{L+} h_\beta^{HF} C_\beta^L = \epsilon_\beta$$

$$C_\beta = V^* C_\beta^L$$

$$D_\beta = C_\beta \eta_\beta C_\beta^+$$

$$\epsilon_{e\beta} = \frac{1}{2} \sum_{pq} (h_{pq}^N + h_{\beta pq}^{HF}) D_{\beta pq}$$

$$\epsilon_{tot} = \epsilon_{e\alpha} + \epsilon_{e\beta} + \epsilon_n$$

S-a atins convergența ( $\Delta \epsilon_e$  and  $\Delta D$ )?

S-a atins numărul maxim de iterații?

Trebuie efectuat un procedeu de  
extrapolare?

Sfârșit

$$U^*(V^* D_1 V^*) U = n$$

$$C^{RHF} = V^* U$$

Sfârșit

Fig. 5.11. — Schema logică a metodei SCF.

Singura modalitate constă în revenirea la relația (5.127) pentru a încerca să se găsească o matrice de transformare  $\mathbf{T}$  adecvată, care va fi aplicată orbitalelor canonice obținute anterior. Orbitalele localizate  $\theta$  pot fi obținute cu ajutorul relației :

$$\theta = \Phi \mathbf{T} \quad (5.128)$$

iar  $\mathbf{T}$  trebuie să fie evaluată în raport cu un anumit criteriu fizic.

### 5.3.8. Criterii de localizare

Aceste criterii pot fi obținute datorită invarianței proprietăților fizice la transformările unitare ale orbitalelor moleculare, fapt ce poate fi ușor arătat deoarece orice proprietate mono-electronică se obține cu ajutorul relației :

$$\langle G \rangle = \sum_i \langle \varphi_i | G_{op} | \varphi_i \rangle$$

$$\theta_i = \sum_j T_{ij} \varphi_j$$

Atunci :

$$\sum_i \langle \theta_i | G_{op} | \theta_i \rangle = \sum_k \sum_i \sum_j T_{ik}^* T_{ij} \langle \varphi_k | G_{op} | \varphi_i \rangle$$

Deoarece  $T$  este o transformare unitară :

$$\sum_i T_{ik}^* T_{ij} = \delta_{kj}$$

și

$$\sum_i \langle \theta_i | G_{op} | \theta_i \rangle = \sum_k \sum_j \delta_{kj} \langle \varphi_k | G_{op} | \varphi_j \rangle = \sum \langle \varphi_i | G_{op} | \varphi_i \rangle = \langle G \rangle$$

Această demonstrație poate fi ușor extinsă la proprietățile bielectronice și deci și la cele energetice (vezi paragraful 4.2). Trebuie remarcat că deși global proprietatea rămâne invariantă, componentele sale orbitale variază depinzând de natura lui  $T$ . De exemplu, densitatea electronică totală, adică suma densităților orbitale, este invariantă, dar aceste densități orbitale se pot modifica considerabil în funcție de tipul orbitalului considerat. Această variație ne va permite să definim câteva criterii de localizare. Pot fi distinse două tipuri de astfel de criterii de localizare :

a) Criterii interne, care autodefinesc orbitalele în sensul că utilizatorul nu este nevoit să predefinaască natura orbitalelor pe care dorește să le obțină.

b) Criterii externe, care necesită intervenția utilizatorului în sensul că trebuie să definească corespondența dintre orbitale și regiunile din spațiu unde dorește să le localizeze (adică în principal perechile de atomi legați).

Vom rezuma câteva din aceste criterii, care diferă prin funcția lor de localizare dar conduc la rezultate similare.

### 5.3.8.1. Criteriul intern Edminton-Ruedenberg [43]

O bună localizare a orbitalelor implică, de asemenea, o creștere a repulsiei dintre cei doi electroni asociați cu aceste orbitale, deoarece electronii ar trebui „să se apropie mai mult unul de celălalt”. Astfel putem defini o funcție de localizare  $J$  care trebuie maximizată.

$$J = \sum_i J_{ii} \quad (5.129)$$

Aici proprietatea invariantă este energia bielectronică :

$$E_2 = \sum_i J_{ii} + \sum_i \sum_{j \neq i} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (5.130)$$

Deoarece prima sumă trebuie maximizată, cea de a doua va fi minimizată, adică vom încerca să obținem cea mai bună separare între orbitale.

Cea mai importantă problemă referitoare la acest criteriu este utilizarea multor integrale bielectronice exprimate în setul de bază molecular, ceea ce necesită un timp îndelungat (vezi paragraful 5.2.4).

### 5.3.8.2. Criteriul intern von Niessen [44]

Urmind ideea lui Ruedenberg prin care se afirmă că cel mai bun criteriu ar fi de natură bielectronică, von Niessen propune înlocuirea operatorului  $r_{12}^{-1}$  utilizat în procedeul Edminton-Ruedenberg cu o funcție  $\delta$ . Aceasta conduce la definirea integralelor de acoperire a sarcinilor  $[i^2j^2]$  :

$$[i^2j^2] = \int \theta_i^2(x) \theta_j^2(x) dx \quad (5.131)$$

O localizare bună va fi atinsă prin minimizarea acoperirii sarcinilor dintre perechi, sau cu alte cuvinte maximizarea acoperirii sarcinii unui orbital, cu el însuși. Proprietatea invariantă va fi în acest caz densitatea electronică, sau și mai bine pătratul ei. Într-adevăr :

$$\rho^2(x) = \sum_i \sum_j \theta_i^2(x) \theta_j^2(x) \quad (5.132)$$

$$\int \rho^2(x) dx = \sum_i \sum_j [i^2j^2] = \sum_i [i^2i^2] + \sum_i \sum_{j \neq i} [i^2j^2] \quad (5.133)$$

Cea de-a doua sumă constituie funcția de localizare care trebuie minimizată și în consecință prima sumă trebuie maximizată. Această metodă introduce un nou tip de integrală care trebuie evaluată.

### 5.3.3.3. Criteriul intern Boys [45]

Inițial, pentru a găsi o funcție de localizare, în această metodă se utiliza invarianța centrului de greutate a sarcinilor negative. Astfel :

$$\langle G_e \rangle = \sum_i \langle \theta_i | r | \theta_i \rangle \quad (5.134)$$

unde  $\langle \theta_i | r | \theta_i \rangle$  sînt componentele momentului de dipol electronic și sînt numite „centroizi de sarcină”. Prima idee a lui Boys a fost să separe pe cît posibil acești centroizi de sarcină. Apoi, urmînd ideea lui Ruedenberg, introduce operatorul bielectronic  $r_{12}^2$  și propune minimizarea lui :

$$L = \sum_i \langle \theta_i^2 | r_{12}^2 | \theta_i^2 \rangle \quad (5.135)$$

Deoarece :

$$\bar{r}_{12}^2 = \bar{r}_1^2 + \bar{r}_2^2 - 2\bar{r}_1\bar{r}_2$$

Se găsește că :

$$L = \sum_i 2(\langle \theta_i | r^2 | \theta_i \rangle - \langle \theta_i | r | \theta_i \rangle^2) \quad (5.136)$$

Deoarece prima sumă este invariantă, minimizarea lui  $L$  presupune maximizarea celei de a doua sume care se referă la centroizii de sarcină definiți anterior.

### 5.3.3.4. Criteriul extern Magnasco-Perico [46]

Acesta va fi singurul criteriu extern analizat în această carte. Asemănător cu toate criteriile externe, acest criteriu se oprește asupra aproximației LCAO și mai precis asupra invarianței analizei de populație Mulliken. Într-adevăr :

$$\sum_i \sum_p \sum_q 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} = 2n \quad (5.137)$$

sau

$$\sum_i \sum_A \sum_B P_{AB}^i = 2n \quad (5.138)$$

unde

$$P_{AB}^i = \sum_p \sum_q^{\in A \in B} 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} \quad (5.139)$$

Contribuția totală este invariantă, dar  $P_{AB}^i$  și orice subset al său, este supus variațiilor. Mai întîi, conduși de intuiția chimică, să definim cîteva subspații moleculare corespunzătoare legăturilor, perechilor neparticipante și corpurilor atomice și să asociem acestor subspații un set  $\gamma$  de orbitale atomice corespunzătoare (adică orbitalele atomice  $1s$  pentru

corpurile atomice, orbitalele atomice de valență pentru perechi de atomi legați, orbitalele de valență pentru o pereche neparticipantă).

Fiecărui subspațiu  $\gamma$  îi vom asocia un orbital molecular și fiecărui set  $\gamma$  o „populație locală”  $P_i$  astfel ca :

$$P_i = \sum_p^{\in \gamma} \sum_q^{\in \gamma} 2C_{ip}C_{iq}S_{pq} \quad (5.140)$$

Funcția de localizare este pur și simplu :

$$P = \sum_i P_i \quad (5.141)$$

și trebuie să fie maximizată, sau cu alte cuvinte, trebuie să asociem populației locale a unui orbital cîtî mai mulți electroni posibili.

### 5.3.3.5. Procedul de localizare

Ceea ce rămîne de explicat este modelul în care, plecînd de la orbitale canonice și fixîndu-ne pe un procedeu de localizare, putem obține matricea de transformare  $T$ . Deoarece această matrice are dimensiunea setului de orbitale moleculare, vom încerca să o punem într-o formă cit mai simplă. Modul cel mai simplu de tratare este de a transforma numai două orbitale și de a le face să satisfacă criteriul ales. După aceea putem repeta această transformare pentru toate perechile posibile de orbitale, pînă cînd funcția de localizare atinge un punct de extrem.

Să luăm două orbitale  $a$  și  $b$  care aparțin setului de  $n$  orbitale  $\{\varphi\}$  și să efectuăm o rotație cu un unghi  $\alpha$  definit prin criteriul ales :

$$\{\varphi\} = (\varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_a \dots \varphi_b \dots \varphi_n)$$

și :

$$\theta_a = \varphi_a \cos \alpha + \varphi_b \sin \alpha \quad (5.142)$$

$$\theta_b = -\varphi_a \sin \alpha + \varphi_b \cos \alpha$$

După acest proces elementar vom avea :

$$(\varphi_1 \dots \varphi_2 \dots \theta_a \dots \theta_b \dots \varphi_n)^t = (\varphi_1 \dots \varphi_a \dots \varphi_b \dots \varphi_n) \times$$

$$\times \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & 1 & & & & 0 \\ & & 1 & & & \\ a & \dots & \dots & (\cos \alpha) & \dots & (\sin \alpha) \\ & & 0 & & 1 & \\ b & \dots & \dots & (\sin \alpha) & \dots & (\cos \alpha) \\ & & & & & 1 \\ & & & & & & 1 \end{bmatrix}$$



Acest procedeu este repetat iterativ pînă la stabilirea funcției de localizare. Astfel matricea de transformare finală este produsul tuturor transformărilor elementare realizate înaintea convergenței. Vom arăta pe scurt obținerea unghiului de rotație, folosind ca exemplu procedeu Boys :

$$L_{\text{init}} = \langle \varphi_a | r | \varphi_a \rangle^2 + \langle \varphi_b | r | \varphi_b \rangle^2 + \text{constant}$$

$$L_{\text{fin}} = \langle \theta_a | r | \theta_a \rangle^2 + \langle \theta_b | r | \theta_b \rangle^2 + \text{constant} =$$

$$= \langle \cos \alpha \varphi_a + \sin \alpha \varphi_b | r | \cos \alpha \varphi_a + \sin \alpha \varphi_b \rangle^2 +$$

$$+ \langle -\sin \alpha \varphi_a + \cos \alpha \varphi_b | r | -\sin \alpha \varphi_a + \cos \alpha \varphi_b \rangle^2 + \text{constant}$$

Notînd cu :

$$R_a = \langle \varphi_a | r | \varphi_a \rangle$$

$$R_b = \langle \varphi_b | r | \varphi_b \rangle$$

$$R_{ab} = \langle \varphi_a | r | \varphi_b \rangle$$

și utilizînd formula trigonometrică

$$A \cos^2 \alpha + B \sin^2 \alpha = \frac{1}{2} [(A + B) + (A - B) \cos 2\alpha]$$

se găsește :

$$\begin{aligned} L_{\text{fin}} &= \left( \frac{R_a - R_b}{2} \cos 2\alpha + \frac{R_a + R_b}{2} + R_{ab} \sin 2\alpha \right)^2 + \\ &+ \left( \frac{R_b - R_a}{2} \cos 2\alpha + \frac{R_a + R_b}{2} - R_{ab} \sin 2\alpha \right)^2 = \\ &= \left[ \frac{1}{4} (R_a - R_b)^2 - R_{ab}^2 \right] \cos 4\alpha + \left[ (R_a - R_b) R_{ab} \right] \sin 4\alpha + \text{constantă} \end{aligned}$$

Condițiile de extrem implică :

$$\frac{\partial L}{\partial \alpha} = 0$$

sau

$$\text{ctg } 4\alpha = \frac{\left[ \frac{1}{4} (R_a - R_b)^2 - R_{ab}^2 \right]}{(R_a - R_b) R_{ab}} \quad (5.143)$$

$$\frac{\partial^2 L}{\partial \alpha^2} < 0$$

Combinînd aceste două relații, se găsește valoarea  $\alpha$  ce conduce la un maxim. În consecință  $\theta_a$ ,  $\theta_b$ ,  $T_{\text{elem}}$  devin cunoscute.

Trebuie subliniat că, după această transformare elementară, obținem un nou set molecular de bază și că integralele moleculare trebuie să fie exprimate în raport cu acest nou set înainte de a continua procesul. Acest procedeu este repetat pentru toate perechile de orbitale atita timp cit unghiurile de rotație sînt semnificativ diferite de zero.

Final se obține :

$$\theta = \Phi T \quad (5.144)$$

sau în aproximația LCAO :

$$C^{OL} = C^{OM} \cdot T \quad (5.145)$$

De fapt nu ne interesează matricea transformării după fiecare etapă ci noile orbitale. Astfel, după convergență se poate obține  $T$  utilizînd relația :

$$T = C^{OM} S C^{OL} \quad (5.146)$$

Cunoscîndu-l pe  $T$  putem discuta orice proprietate în termeni de orbitale localizate, în special matricea  $\epsilon$  Hartree-Fock obținută cu relația (5.127), sau orice altă proprietate  $G$  calculată cu relația :

$$G^{OL} = T G^{OM} T^+ \quad (5.147)$$

Citeva exemple de proprietăți localizate vor fi prezentate și discutate mai tîrziu în paragraful 6.2.2.

## 5.4. Citeva exemple practice

Intenționăm să dăm citeva exemple ilustrative privind cele prezentate pînă acum. Unele dintre ele sînt suficient de simple pentru a fi efectuate cu ajutorul unui calculator de birou, altele necesită utilizarea unui computer.

Vom începe cu atomul de hidrogen, tratat la diferite niveluri de complexitate și vom continua cu molecula de hidrogen, folosind mai întii un set de bază elementar și apoi unul mai precis. În final vom prezenta în detaliu procedeu SCF pentru molecula de apă și vom discuta pe scurt radicalul hidroxil.

### 5.4.1. Atomul de hidrogen

Funcțiile de undă ale atomului de hidrogen sînt desigur bine cunoscute, starea sa fundamentală fiind descrisă de :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-r) \quad (5.148)$$

cu o energie de  $-0,5$  u.a. Să presupunem pentru moment că nu cunoaștem soluția; ea ar putea fi aproximată prin orice funcție sferică; de exemplu, printr-o funcție normalizată de tip gaussian :

$$\chi_1 = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^{3/2}} \exp(-r^2)$$

Energia asociată este dată de :

$$E_1 = \langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle \quad (5.149)$$

Deoarece avem de-a face cu o problemă monoelectronică, este necesar să calculăm numai integralele de energie cinetică și atracție nucleară, prezentate în paragraful 5.2 (tabelele 5.3 și 5.5).

$$T = \frac{3}{2} \quad \text{și} \quad V = -2 \sqrt{\left(\frac{2}{\pi}\right)}$$

$$E_1 = -0,09577 \text{ u.a.}$$

Această valoare a energiei este cu totul necorespunzătoare și de aceea va trebui să optimizăm funcția gaussiană prin introducerea unui parametru variațional. Să definim funcția prin :

$$\chi_1 = N_\alpha \exp(-\alpha r^2) \quad (5.150)$$

ceea ce permite variația formei funcției după valoarea lui  $\alpha$ . Referindu-ne la (5.149) și paragraful 5.2 (tabelele 5.3 și 5.5) se găsește :

$$E_1 = \frac{3\alpha}{2} - 2 \sqrt{\left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)} \quad (5.151)$$

$$\chi_1 = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha r^2)$$

Cea mai bună energie obținută cu o singură funcție gaussiană se va evalua prin :

$$\frac{\partial E_1}{\partial \alpha} = 0 = \frac{3}{2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \alpha^{-1/2} \quad (5.152)$$

sau

$$\alpha = 0,283$$

Atunci :

$$E_{1,opt} = -0,42441 \text{ u.a.}$$

$$\chi_{1,opt} = 0,2765 \exp(-0,283r^2)$$

Aceasta îmbunătățește considerabil rezultatele, fapt ce poate fi ușor înțeles din figura 5.12 unde se compară fitarea obținută cu cele două funcții  $\chi_1$ .

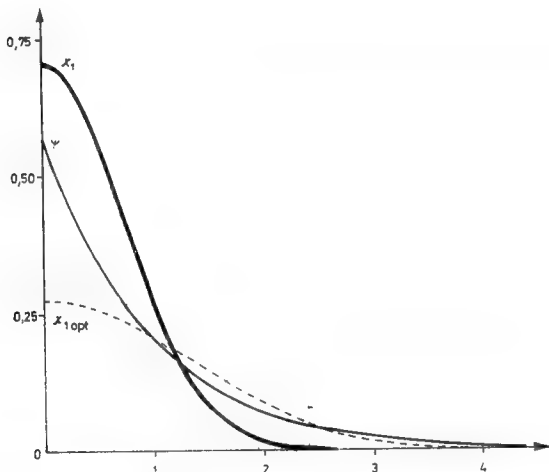


Fig. 5.12. — Comparație între funcția  $\psi$  și o funcție gaussiană.

Optimizarea îmbunătățește comportarea funcției de undă aproximativă în domeniul mediu de extindere. Această comportare este totuși total necorespunzătoare în domeniul distanțelor mici și mari. Cel mai bun procedeu de îmbunătățire a acestei funcții aproximative constă în adăugarea unor funcții noi corespunzătoare acestor domenii. Vom defini astfel :

$$\chi_2 = C_1 N_\alpha \exp(-\alpha r^2) + C_2 N_\beta \exp(-\beta r^2) = C_1 G_\alpha + C_2 G_\beta \quad (5.153)$$

unde  $C_1$  și  $C_2$  sînt coeficienții de dezvoltare,  $\alpha$  și  $\beta$  fiind fixați. Putem îmbunătăți comportarea funcției prin adăugarea unei funcții gaussiene ascuțite  $G_\alpha$ , cea de a doua nefiind prea diferită de  $G_{\alpha_{opt}}$ . Să luăm 0,8 și 0,2 pentru  $\alpha$ , respectiv  $\beta$ . Energia asociată funcției  $\chi_2$  se găsește prin rezolvarea clasică a ecuației :

$$H_{\chi_2} = E_{2\chi_2} \quad (5.154)$$

iar coeficienții se obțin prin minimizarea energiei. Se găsește ca rezultat :

$$E_2 = -0,47540 \text{ u.a.}$$

valoare ceva mai bună decît  $E_{1,opt}$ .

Desigur că alegerea lui  $\alpha$  și  $\beta$  este arbitrară și rezultatul poate fi îmbunătățit prin căutarea unei perechi  $\alpha$ ,  $\beta$  care să dea cea mai joasă energie. Acest lucru a fost realizat de Ditchfield, Hehre și Pople [47], care găsesc

$$E_2 = -0,48581 \text{ u.a.}$$

cu :

$$\alpha = 1,33248 \quad \beta = 0,2015287$$

$$C_1 = 0,27441 \quad C_2 = 0,821225$$

Deoarece, după cum s-a văzut din figura 5.12 funcția de tip gaussian este total necorespunzătoare în domeniul distanțelor mici și mari, se admite că dezvoltarea funcției aproximative după trei funcții gaussiene constituie o soluție de compromis între complexitate și precizie. Vom scrie astfel :

$$\psi \simeq \chi_3 = C_1 G_\alpha + C_2 G_\beta + C_3 G_\gamma \quad (5.155)$$

Optimizarea lui  $\chi_3$  poate fi realizată în două moduri :

a) Ca și mai înainte vom căuta un triplet  $(\alpha, \beta, \gamma)$  care să dea energia cea mai mică.

b) Deoarece funcția  $\psi$  este cunoscută, putem efectua o fitare pentru (5.155) prin metoda celor mai mici pătrate, obținind în felul acesta tripletul  $(\alpha, \beta, \gamma)$ .

Ambele procedee au fost aplicate (9.47) rezultatele fiind date în figura 5.13, unde se compară grafic  $\chi_1$  cu  $\psi$ , și în tabelul 5.9.

Cea mai bună fitare pentru  $\psi$  dă coeficienții  $C_i$  corespunzători exponenților  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  și conduce la o valoare a energiei care nu este însă cea mai bună valoare. De aceea am fi tentați să optimizăm coeficienții  $C_i$  menținînd aceiași exponenți. Această operație conduce la o funcție doar

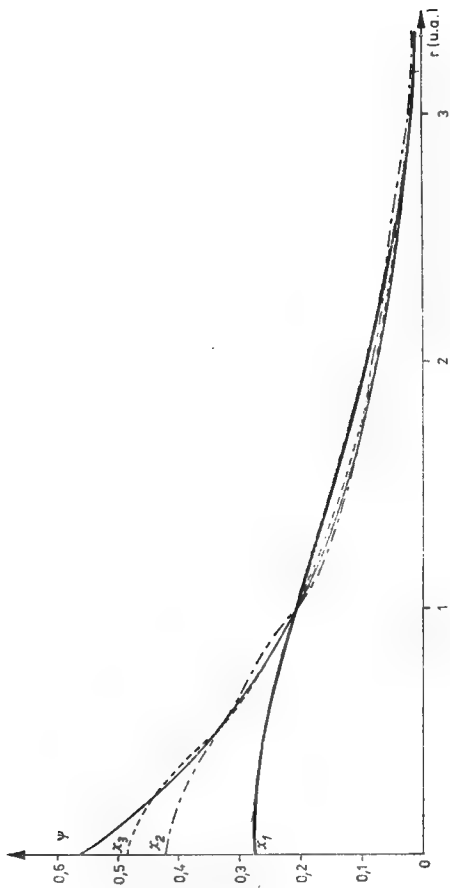


Fig. 5.13. — Filtarea funcției  $\psi$  a hidrogenului prin orbitale de tip Gauss (GTO).

puțin îmbunătățită față de cea anterioară, ceea ce confirmă cele discutate în paragrafele 5.1.3 și 5.1.4 privind utilitatea contractării seturilor atomice de bază.

Tabelul 5.9

Funcții aproximative ale hidrogenului

Funcția	Energia	$\{x\}$	$\{C\}$
1. $\chi_1$ (energ. opt.)	-0,42441	0,282942	1,0
2. $\chi_2$ (energ. opt.)	-0,48581	1,332480	0,274408
		0,201529	0,821225
3. $\chi_3$ (energ. opt.)	-0,49698	4,500225	0,070479
		0,681275	0,407889
		0,151375	0,647669
4. $\chi_3(\psi \text{ opt.})$	-0,49491	2,227660	0,154329
		0,405771	0,535328
		0,109818	0,444635
5. $\chi_3$ (energ. opt.) cu $[a]$ de 4	-0,49501	2,227660	0,147251
		0,405771	0,532657
		0,109818	0,452325

## 5.4.2. Molecula de hidrogen : un exemplu simplu

Vom efectua următoarele calcule în aceeași secvență ca aceea din programele de tip gaussian disponibile.

### 5.4.2.1. Geometria nucleară

Va trebui mai întâi să decidem asupra distanțelor internucleare pe care le vom folosi în calculele *ab initio* (în aproximația BO). Neavind alte informații vom folosi valoarea experimentală obișnuită  $d_{\text{HH}}$  de 0,725 Å (1,37 u.a.). Vom dispune cei doi atomi de-a lungul axei  $x$ , ca în figura 5.14. Valoarea reală nu corespunde în mod necesar structurii de echilibru, dar calculele pot fi repetate pentru diferite distanțe interatomice, pentru a găsi configurația nucleară corespunzătoare energiei totale minime.

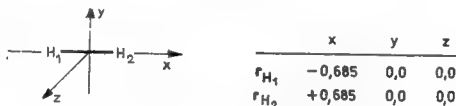


Fig. 5.14. — Molecula de hidrogen într-un sistem de coordonate carteziene.

### 5.4.2.2. Setul atomic de bază

Pentru ușurința calculului vom utiliza un set de bază minim conținând numai o singură funcție gaussiană de tip  $s$ . Deoarece alegerea celui mai bun exponent nu este la fel de simplă ca în cazul atomului de hidrogen,

vom utiliza exponentul găsit pentru acest atom ( $\alpha = 0,283$ ). Această valoare poate fi îmbunătățită prin calcularea energiei totale a moleculei  $H_2$  pentru diferite valori  $\alpha$ . Pentru a găsi cea mai bună energie a  $H_2$  (cu un set atomic de bază constituit dintr-o singură funcție gaussiană de tip  $s$ ) vom rezolva o problemă cu două grade de libertate, unul corespunzător distanței interatomice din molecula  $H_2$ , iar celălalt corespunzător exponentului gaussian. În cele ce urmează vom folosi următorul set de bază :

$$\chi_{H_1} = 0,2765 \exp[-0,283(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{H_1})^2]$$

$$\chi_{H_2} = 0,2765 \exp[-0,283(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{H_2})^2]$$

#### 5.4.2.3. Integrale atomice

Integralele depind numai de geometria nucleară și de setul atomic de bază. Ele pot fi calculate o singură dată înaintea oricăror alte calcule :

*Integralele de acoperire*

În tabelul 5.2 găsim :

$$S_{pq} = \langle \chi_{H_p} | \chi_{H_q} \rangle = N_p N_q K_{pq} \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} \quad (5.156)$$

unde :

$$K_{pq} = \exp \left[ - \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (\mathbf{r}_{H_p} - \mathbf{r}_{H_q})^2 \right]$$

Utilizînd notația matriceală rezultatele pot fi scrise :

$$S = \begin{pmatrix} 1,0 & 0,76676 \\ 0,76676 & 1,0 \end{pmatrix}$$

*Integralele energiei cinetice*

În tabelul 5.3 găsim :

$$\begin{aligned} T_{pq} &= \langle \chi_{H_p} | T | \chi_{H_q} \rangle = \\ &= N_p N_q \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} K_{pq} \frac{\alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} \left[ 3 - \frac{2 \alpha_p \alpha_q}{\alpha_p + \alpha_q} (\mathbf{r}_{H_p} - \mathbf{r}_{H_q})^2 \right] \end{aligned} \quad (5.157)$$

care conduce la :

$$T = \begin{pmatrix} 0,424500 & 0,267859 \\ 0,267859 & 0,424500 \end{pmatrix}$$



Folosind ecuația (5.65) și tabelul 5.5 putem scrie :

$$\begin{aligned} V_{pq} &= \langle \chi_{H_p} | V | \chi_{H_q} \rangle = - \langle \chi_{H_p} | \frac{1}{r_{H_1}} | \chi_{H_q} \rangle - \langle \chi_{H_p} | \frac{1}{r_{H_2}} | \chi_{H_q} \rangle = \\ &= - N_p N_q (V_{1,pq} + V_{2,pq}) \end{aligned} \quad (5.158)$$

unde :

$$V_{k,pq} = \frac{2K_{pq}\pi}{\alpha_p + \alpha_q} F_0([\alpha_p + \alpha_q] \overline{PC}_k^2)$$

dacă :

$$\overline{PC}_k = \frac{\alpha_p r_{H_p} + \alpha_q r_{H_q}}{\alpha_p + \alpha_q} - r_{H_k}$$

Ecuațiile de mai sus au soluția :

$$V_{1,11} = 11,101034 F_0(0,0) = 11,101034$$

$$V_{2,11} = 11,101034 F_0(1,062325) = 8,161558$$

$$V_{1,12} = V_{2,12} = 8,511830 F_0(0,265581) = 7,814728$$

Funcția  $F_0$  a fost evaluată conform expresiei :

$$F_0(W) = \sum_{i=0}^k \frac{(-W)^i}{i!(2i+1)}$$

Valoarea  $k$  fiind selectată în concordanță cu precizia cerută de  $10^{-5}$  (vezi tabelul 5.10).

Tabelul 5.10

Valoarea funcției  $F_0(W)$  pentru cîteva valori  $W$

$i$	$(-W)^i/[i!(2i+1)]$			
	$W = 1,062325$	$W = 0,531163$	$W = 0,265581$	$W = 0,132791$
0	1,0	1,0	1,0	1,0
1	-0,354109	-0,177054	-0,088527	-0,044264
2	0,112854	0,028213	0,007053	0,001763
3	-0,028545	-0,003568	-0,000446	-0,000056
4	0,005896	0,000369	0,000023	0,000001
5	-0,001025	-0,000032	-0,000001	
6	0,000154	0,000002		
7	-0,000020			
8	0,000002			
$F_0(W)$	0,735207	0,847930	0,918102	0,957445

Din ecuația (5.8) obținem :

$$\langle pq | rs \rangle = \frac{2N_p N_q N_r N_s K_{pq} K_{rs} \pi^{3/2}}{(\alpha_p + \alpha_q)(\alpha_r + \alpha_s) \sqrt{(\alpha_p + \alpha_q + \alpha_r + \alpha_s)}} F_0 \left( \frac{(\alpha_p + \alpha_q)(\alpha_r + \alpha_s)}{(\alpha_p + \alpha_q + \alpha_r + \alpha_s)} \overline{PQ^2} \right) \quad (5.159)$$

unde :

$$\mathbf{P} = \frac{\alpha_p \mathbf{r}_{H_p} + \alpha_q \mathbf{r}_{H_q}}{\alpha_p + \alpha_q}$$

$$\mathbf{Q} = \frac{\alpha_r \mathbf{r}_{H_r} + \alpha_s \mathbf{r}_{H_s}}{\alpha_r + \alpha_s}$$

$$\mathbf{PQ} = \mathbf{P} - \mathbf{Q}$$

Folosind această expresie și tabelul 5.10, obținem :

$$\langle 11 | 11 \rangle = 0,600272 F_0(0,0) = 0,600272$$

$$\langle 11 | 22 \rangle = 0,600272 F_0(0,531163) = 0,508989$$

$$\langle 12 | 12 \rangle = 0,352913 F_0(0,0) = 0,352913$$

$$\langle 11 | 12 \rangle = 0,460265 F_0(0,132791) = 0,440678$$

și prin simetrie :

$$\langle 22 | 22 \rangle = \langle 11 | 11 \rangle$$

$$\langle 21 | 12 \rangle = \langle 21 | 21 \rangle = \langle 12 | 21 \rangle = \langle 12 | 12 \rangle$$

$$\langle 11 | 21 \rangle = \langle 12 | 11 \rangle = \langle 21 | 11 \rangle = \langle 11 | 12 \rangle$$

$$= \langle 21 | 22 \rangle = \langle 22 | 21 \rangle = \langle 22 | 12 \rangle = \langle 12 | 22 \rangle$$

### *Integrale ale momentului de ordinul întâi*

Dacă dorim să calculăm momentul de dipol, va trebui să evaluăm următoarele integrale (vezi tabelul 5.4) :

$$M_{pq}(x) = N_p N_q K_{pq} \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} P_x \quad (5.160)$$

unde :

$$P_x = \frac{\alpha_p x_{H_p} + \alpha_q x_{H_q}}{\alpha_p + \alpha_q}$$

Atunci obținem :

$$\mathbf{M}(x) = \begin{pmatrix} -0,685 & 0,0 \\ 0,0 & +0,685 \end{pmatrix}$$

Similar vom găsi că  $\mathbf{M}(y) = \mathbf{M}(z) = 0$

### *Integrale ale momentului de ordinul al doilea*

Momentul de cuadripol depinde de următoarele integrale date de relația (5.61) :

$$M_{pq}(x^2) = N_p N_q K_{pq} \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} \left[ \frac{1}{2(\alpha_p + \alpha_q)} + P_x^2 \right] \quad (5.161a)$$

$$M_{pq}(xy) = N_p N_q K_{pq} \left( \frac{\pi}{\alpha_p + \alpha_q} \right)^{3/2} P_x P_y \quad (5.161b)$$

$$\mathbf{M}(x^2) = \begin{pmatrix} 1,352617 & 0,677350 \\ 0,677350 & 1,352617 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(y^2) = \mathbf{M}(z^2) = \begin{pmatrix} 0,883392 & 0,677350 \\ 0,677350 & 0,883392 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}(xy) = \mathbf{M}(xz) = \mathbf{M}(yz) = 0$$

### **5.4.2.4. Procedul de ortogonalizare Löwdin**

Dorim să trecem de la setul atomic de bază curent  $(\chi_1, \chi_2)$  care are o matrice de acoperire de forma :

$$S = \begin{pmatrix} 1 & s \\ s & 1 \end{pmatrix}$$

la un set de bază molecular ortogonal corelat cu cel vechi prin ecuația 5(98) :

$$\chi^\perp = (\chi_1^\perp, \chi_2^\perp) = \chi V^\perp = (\chi_1, \chi_2) \begin{pmatrix} v_{11} & v_{21} \\ v_{12} & v_{22} \end{pmatrix}$$

În conformitate cu procedul de ortogonalizare a lui Löwdin putem scrie vectorii proprii ( $t$ ) și valorile proprii ( $S_0$ ) ale matricei de acoperire (vezi ecuația (5.97)) astfel :

$$V = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.162a)$$

$$S_0 = \begin{pmatrix} 1+s & 0 \\ 0 & 1-s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1,76676 & 0,0 \\ 0,0 & 0,23324 \end{pmatrix} \quad (5.162b)$$

În acest caz, matricea de ortogonalizare  $V$  este de forma

$$V = S_0^{-1/2} \mathbf{1}^+ = \begin{pmatrix} \sqrt{[1/2(1+s)]} & \sqrt{[1/2(1+s)]} \\ \sqrt{[1/2(1-s)]} & -\sqrt{[1/2(1-s)]} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,53198 & 0,53198 \\ 1,46414 & -1,46414 \end{pmatrix} \quad (5.162c)$$

Noul set de bază ortogonal corespunde la  $\chi^\perp = \chi V^+$ . Atunci :

$$\chi_1^\perp = 0,53198 (\chi_1 + \chi_2)$$

și

$$\chi_2^\perp = 1,46414 (\chi_1 - \chi_2) \quad (5.162d)$$

#### 5.4.2.5. Vectori de pornire (de probă) pentru procedeul SCF

Înainte de a începe procedeul SCF trebuie să dispunem de un set de vectori inițiali. Aceștia determină orbitalele moleculare aproximative care sînt introduse în procesul iterativ :

$$\Phi = (\varphi_1 \varphi_2) = \chi C = (\chi_1 \chi_2) \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{pmatrix}$$

Se știe că fără a lua în considerare repulsia electronică, problema poate fi rezolvată prin diagonalizarea matricei  $T + V$  în locul matricei Hartree-Fock :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}} (\text{inițial}) = \mathbf{h}^N = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \begin{pmatrix} -1,0485 & -0,9273 \\ -0,9273 & -1,0485 \end{pmatrix}$$

Această matrice devine, în setul de bază ortogonal (5.100) :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^{\text{HF}} (\text{inițial}) &= \mathbf{h}^{N\perp} = \mathbf{V} \mathbf{h}^N \mathbf{V}^+ = \\ &= \begin{pmatrix} \frac{h_{11}^N + h_{12}^N}{1+s} & 0 \\ 0 & \frac{h_{11}^N - h_{12}^N}{1-s} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1,1183 & 0,0 \\ 0,0 & -0,5196 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.163)$$

Deoarece această matrice este deja într-o formă diagonală, vectorii proprii asociați sînt :

În formă ortogonală :

$$\mathbf{C}^\perp = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

În formă neortogonală :

$$\mathbf{C} = \mathbf{V}^+ \mathbf{C}^\perp = \begin{pmatrix} 0,53198 & 1,46414 \\ 0,53198 & -1,46414 \end{pmatrix}$$

Acest set de vectori proprii ( $\mathbf{C}$ ) vor fi utilizați în continuare ca vectori de pornire pentru a calcula prima matrice Hartree-Fock.

#### 5.4.2.6. Metoda cimpului selfconsistent

Utilizând primii vectori  $\mathbf{C}$ , vom calcula matricea Hartree-Fock cu ajutorul relației (vezi (4.22)) :

$$h_{pq}^{\text{HF}} = h_{pq}^N + \sum_{i=1}^n \sum_{r=1}^m \sum_{s=1}^m C_{ri} C_{si} [2\langle pq | rs \rangle - \langle pr | sq \rangle] \quad (5.164)$$

unde  $n$  reprezintă numărul de orbitale ocupate iar  $m$  numărul de orbitale atomice (în cazul moleculei de  $\text{H}_2$   $n = 1$  și  $m = 2$ ). Atunci :

$$h_{pq}^{\text{HF}} = h_{pq}^N + C_{11}^2 [2\langle pq | 11 \rangle - \langle p1 | q1 \rangle] + C_{11} C_{21} [2\langle pq | 12 \rangle - \langle p1 | q2 \rangle] + \\ + C_{21} C_{11} [2\langle pq | 21 \rangle - \langle p2 | q1 \rangle] + C_{21}^2 [2\langle pq | 22 \rangle - \langle p2 | q2 \rangle]$$

$$h_{11}^{\text{HF}} = h_{11}^N + (0,53198)^2 (\langle 11 | 11 \rangle + 2\langle 11 | 12 \rangle - \langle 12 | 12 \rangle + 2\langle 11 | 22 \rangle) = h_{22}^{\text{HF}}$$

$$h_{12}^{\text{HF}} = h_{12}^N + (0,53198)^2 (\langle 11 | 12 \rangle + 3\langle 12 | 12 \rangle - \langle 11 | 22 \rangle + \langle 12 | 22 \rangle) = h_{21}^{\text{HF}}$$

$$\mathbf{h}^{\text{HF}} = \begin{pmatrix} -0,441016 & -0,522343 \\ -0,522343 & -0,441016 \end{pmatrix}$$

În setul de bază ortogonal matricea Hartree-Fock devine :

$$\mathbf{h}^{\text{HF}\perp} = \mathbf{V} \mathbf{h}^{\text{HF}} \mathbf{V}^+ = \begin{pmatrix} -0,5453 & 0,0 \\ 0,0 & +0,3487 \end{pmatrix} \quad (5.165)$$

Această matrice are o formă diagonală și deci vectorii proprii asociați sînt :

$$\mathbf{C}^\perp = \begin{pmatrix} 1,0 & 0,0 \\ 0,0 & 1,0 \end{pmatrix} \text{ și } \mathbf{C} = \mathbf{V}^+ \mathbf{C}^\perp = \begin{pmatrix} 0,53198 & 1,46414 \\ 0,53198 & -1,46414 \end{pmatrix}$$

Deoarece vectorii proprii finali sînt identici cu cei inițiali, convergența a fost atinsă. Energiile electronice și nucleare sînt :

$$E_e = \sum_{i=1}^n \sum_{p=1}^m \sum_{q=1}^m C_{pi} C_{qi} (h_{pq}^{\text{HF}} + h_{pq}^N) = \\ = 2[C_{11}^2 (h_{11}^N + h_{11}^{\text{HF}}) + C_{11} C_{21} (h_{12}^N + h_{12}^{\text{HF}})] = \\ = -1,6636 \text{ u.a.} \quad (5.166)$$

$$R_N = \frac{Z_{\text{H}_1} Z_{\text{H}_2}}{d_{\text{H}_1 \text{H}_2}} = \frac{1}{1,37} = 0,7299 \quad (5.167)$$

Energia totală va fi dată de :

$$E_t = E_e + E_N = -0,9337 \text{ u.a.}$$

#### 5.4.2.7. Transformarea integralelor

Înainte de a începe calculul de tip CI trebuie să calculăm formele moleculare ale integralelor mono- și bielectronice (vezi (5.90) și (5.91)) :

$$\begin{aligned} h_{ij}^N &= \langle \varphi_i | h^N | \varphi_j \rangle \\ &= \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} h_{pq}^N \end{aligned} \quad (5.168)$$

$$\begin{aligned} h_{ij}^{\text{HF}} &= \langle \varphi_i | h^{\text{HF}} | \varphi_j \rangle \\ &= \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qj} h_{pq}^{\text{HF}} \end{aligned} \quad (5.169)$$

Astfel obținem :

$$\begin{aligned} \mathbf{h}^N &= \begin{pmatrix} -1,1183 & 0,0 \\ 0,0 & -0,5196 \end{pmatrix} \\ \mathbf{h}^{\text{HF}} &= \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,5453 & 0,0 \\ 0,0 & 0,3487 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Similar, pentru integralele bielectronice scriem :

$$(ij | kl) = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{pi} C_{qj} C_{rk} C_{sl} \langle pq | rs \rangle \quad (5.170)$$

Pentru o scriere mai simplă să înlocuim  $C_{11} = C_{21}$  cu  $a$  și  $C_{12} = -C_{22}$  cu  $b$ . În acest caz se obține :

$$(11 | 11) = a^4(2\langle 11 | 11 \rangle + 2\langle 11 | 22 \rangle + 4\langle 12 | 12 \rangle + 8\langle 11 | 12 \rangle) = 0,573101$$

$$(22 | 22) = b^4(2\langle 11 | 11 \rangle + 2\langle 11 | 22 \rangle + 4\langle 12 | 12 \rangle - 8\langle 11 | 12 \rangle) = 0,481242$$

$$(11 | 22) = a^2b^2(2\langle 11 | 11 \rangle + 2\langle 11 | 22 \rangle - 4\langle 12 | 12 \rangle) = 0,489518$$

$$(12 | 12) = a^2b^2(2\langle 11 | 11 \rangle - 2\langle 11 | 22 \rangle) = 0,110755$$

$$(11 | 12) = a^3b(0) = 0$$

$$(12 | 22) = ab^3(0) = 0$$

### 5.4.2.3. Generarea de configurații

Disponem de doi electroni ce trebuie plasați în două orbitale moleculare. Există șase moduri diferite pentru a-i distribui, dintre care patru corespund la aranjarea în două orbitale moleculare diferite ( $\Phi_3\Phi_4\Phi_5\Phi_6$ ), iar două la ocuparea aceluiași orbital ( $\Phi_1$  și  $\Phi_2$ ).

$$\begin{array}{cccccc} \epsilon_2 = +0,3487(\varphi_2) & \text{---} & \downarrow & \uparrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \downarrow \\ \epsilon_1 = -0,5453(\varphi_1) & \uparrow\downarrow & \uparrow & \downarrow & \text{---} & \uparrow & \downarrow \end{array}$$

Determinantul asociat :  $\Phi_1 \quad \Phi_3 \quad \Phi_4 \quad \Phi_2 \quad \Phi_5 \quad \Phi_6$

Forma analitică a determinantului (sau funcția de configurație CF este :

$$\begin{array}{ll} \Phi_1 = a(\varphi_1(1) \bar{\varphi}_1(2)) & \text{Starea fundamentală} \\ \Phi_3 = a(\varphi_1(1) \bar{\varphi}_2(2)) \\ \Phi_4 = a(\bar{\varphi}_1(1) \varphi_2(2)) \\ \Phi_2 = a(\varphi_2(1) \bar{\varphi}_2(2)) & \text{CF dublu excitată} \\ \Phi_5 = a(\varphi_1(1) \varphi_2(2)) \\ \Phi_6 = a(\bar{\varphi}_1(1) \bar{\varphi}_2(2)) & \text{CF monoexcitată cu schimbarea spinului} \end{array}$$

unde  $\varphi_i(j)$  și  $\bar{\varphi}_i(j)$  sînt spin-orbitalele de tip  $\alpha$ , respectiv  $\beta$  pentru electronul  $j$  :

$$\varphi_i(j) = \varphi_i \alpha$$

$$\bar{\varphi}_i(j) = \varphi_i \beta$$

Plecînd de la această bază CF, trebuie să construim noi funcții, numite de obicei funcții configuraționale de stare (CSF), care sînt funcții proprii operatorilor  $S^2$  și  $S_z$ .

$$S^2 \hat{S}_M \Phi = S(S+1) \hat{S}_M \Phi$$

$$S_z \hat{S}_M \Phi = M \hat{S}_M \Phi$$

Putem scrie pentru stările de singlet ( $S=0$ ) și respectiv de triplet ( $S=1$ ) :

$${}^1_0\Phi_0 = \Phi_1 \quad (S=0, M=0)$$

$${}^1_0\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3 - \Phi_4) \quad (S=0, M=0)$$

$${}^1_0\Phi_2 = \Phi_2 \quad (S=0, M=0)$$

$${}^3_0\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_3 + \Phi_4) \quad (S=1, M=0)$$

$${}^3_1\Phi_4 = \Phi_5 \quad (S=1, M=1)$$

$${}^3_1\Phi_5 = \Phi_6 \quad (S=1, M=-1) \quad (5.172)$$

Astfel se găsesc trei funcții de stare configurațională pentru singlet și trei pentru triplet. Calculul CI poate fi deci scindat în două, avînd în vedere ortogonalitatea funcțiilor de spin pentru stările de singlet și triplet. Funcția de stare configurațională pentru singlet conduce la o matrice CI  $3 \times 3$ ; datorită degenerării CSF pentru triplet (ele diferă numai prin partea de spin), este suficientă o matrice CI  $1 \times 1$  pentru aflarea energiei tripletului.

#### 5.4.2.9. Calculul CI

Pentru calculul CI trebuie să construim și să diagonalizăm matricea CI; elementele ei se pot calcula după :

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \quad (5.173)$$

După McWeeny [48] scriem :

Dacă  $\Phi_I$  și  $\Phi_J$  conțin aceleași spin-orbitale ocupate (numite  $R$  sau  $S$ ) :

$$H_{IJ} = \sum_R \epsilon_{RR}^N + \frac{1}{2} \sum_{\substack{RS \\ R \neq S}} [(RR|SS) - (RS|RS)] \quad (5.173a)$$

Dacă  $\Phi_I$  și  $\Phi_J$  diferă numai printr-un spin-orbital  $R \in \Phi_I$  și  $R' \in \Phi_J$  :

$$H_{IJ} = \epsilon_{RR'}^N + \sum_S [(RR'|SS) - (SR'|RS)] \quad (5.173b)$$

Dacă  $\Phi_I$  și  $\Phi_J$  diferă prin două spin-orbitale :  $R, S \in \Phi_I$  și  $R', S' \in \Phi_J$  :

$$H_{IJ} = (RR'|SS') - (RS'|SR') \quad (5.173c)$$

În celelalte cazuri :

$$H_{IJ} = 0 \quad (6.173d)$$

Expresiile de mai sus trebuie integrate atît după variabilele spațiale cît și după spin. În acest caz

$$\langle R_i R_j | R_k R_l \rangle = (ij|kl) \int_{\text{spin}} \omega_i \omega_j d\sigma_1 \int_{\text{spin}} \omega_k \omega_l d\sigma_2 \quad (5.174a)$$

$$\epsilon_{ij}^N = h_{ij}^N \int_{\text{spin}} \omega_i \omega_j d\sigma_1 \quad (5.174b)$$



Acum putem da o formă mai explicită elementelor matricei CI, în raport cu funcțiile configuraționale (CF) și cu cele configuraționale de stare (CSF).

$$\begin{aligned}\langle \Phi_1 | H | \Phi_1 \rangle &= \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{11}^N + \frac{1}{2} [(11 | \bar{1}\bar{1}) - (1\bar{1} | \bar{1}1) + (\bar{1}\bar{1} | 11) - (\bar{1}1 | 1\bar{1})] = \\ &= 2h_{11}^N + (11 | 11) = \\ &= -1,6636 = \langle {}^1\Phi_0 | H | {}^1\Phi_0 \rangle = H_{00}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | H | \Phi_2 \rangle &= 2h_{22}^N + (22 | 22) = \\ &= -0,5579 = \langle {}^1\Phi_2 | H | {}^1\Phi_2 \rangle = H_{22}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle &= \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{22}^N + \frac{1}{2} [(11 | \bar{2}\bar{2}) + (\bar{2}\bar{2} | 11)] = \\ &= h_{11}^N + h_{22}^N + (11 | 22) = \\ &= -1,1484\end{aligned}$$

$$\langle \Phi_4 | H | \Phi_4 \rangle = \langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_1 | H | \Phi_2 \rangle &= (12 | \bar{1}\bar{2}) - (1\bar{2} | \bar{1}2) = (12 | 12) = \\ &= +0,1107 = \langle {}^1\Phi_0 | H | {}^1\Phi_2 \rangle = H_{02}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_1 | H | \Phi_3 \rangle &= \varepsilon_{12}^N + (\bar{1}\bar{2} | 11) - (1\bar{2} | \bar{1}1) = h_{12}^N + (12 | 11) = \\ &= 0,0\end{aligned}$$

$$\langle \Phi_1 | H | \Phi_4 \rangle = -\langle \Phi_1 | H | \Phi_3 \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_2 | H | \Phi_3 \rangle &= \varepsilon_{21}^N + (21 | \bar{2}\bar{2}) - (\bar{2}1 | 2\bar{2}) = h_{21}^N + (21 | 22) = \\ &= 0,0\end{aligned}$$

$$\langle \Phi_2 | H | \Phi_4 \rangle = -\langle \Phi_2 | H | \Phi_3 \rangle$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_3 | H | \Phi_4 \rangle &= (1\bar{1} | 2\bar{2}) - (12 | \bar{2}\bar{1}) = -(12 | 12) = \\ &= -0,1107\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_5 | H | \Phi_5 \rangle &= \varepsilon_{11}^N + \varepsilon_{22}^N + (11 | 22) - (12 | 12) = \\ &= -1,2592 = \langle {}^3\Phi_4 | H | {}^3\Phi_4 \rangle = H_{44}\end{aligned}$$

$$\langle \Phi_6 | H | \Phi_6 \rangle = \langle \Phi_5 | H | \Phi_5 \rangle = \langle {}^3\Phi_5 | H | {}^3\Phi_5 \rangle = H_{55}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_5 | H | \Phi_6 \rangle &= (\bar{1}\bar{1} | 2\bar{2}) - (\bar{2}\bar{1} | 1\bar{2}) = \\ &= 0,0 = \langle {}^3\Phi_4 | H | {}^3\Phi_5 \rangle = H_{45}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_3 | H | \Phi_5 \rangle &= \varepsilon_{22}^N + (\bar{2}\bar{2} | 11) - (12 | \bar{2}\bar{1}) = \\ &= 0,0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Phi_3 | H | \Phi_6 \rangle &= \varepsilon_{11}^N + (1\bar{1} | \bar{2}\bar{2}) - (\bar{2}\bar{1} | 1\bar{2}) = \\ &= 0,0\end{aligned}$$

și

$$\langle \Phi_4 | H | \Phi_3 \rangle = \langle \Phi_4 | H | \Phi_6 \rangle = 0,0$$

Pentru CSF rămase obținem :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle {}^1\Phi_1 | H | {}^1\Phi_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle \Phi_3 - \Phi_4 | H | \Phi_3 - \Phi_4 \rangle = \\ &= \frac{1}{2} (\langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle + \langle \Phi_4 | H | \Phi_4 \rangle - 2\langle \Phi_3 | H | \Phi_4 \rangle) = \\ &= -1,0377 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{01} &= \langle {}^1\Phi_0 | H | {}^1\Phi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \Phi_1 | H | \Phi_3 \rangle - \langle \Phi_1 | H | \Phi_4 \rangle) = \\ &= 0,0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{12} &= \langle {}^0\Phi_1 | H | {}^1\Phi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \Phi_2 | H | \Phi_3 \rangle - \langle \Phi_2 | H | \Phi_4 \rangle) = \\ &= 0,0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{34} &= \langle {}^3\Phi_3 | H | {}^3\Phi_4 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \Phi_3 | H | \Phi_5 \rangle + \langle \Phi_4 | H | \Phi_5 \rangle) = \\ &= 0,0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{35} &= \langle {}^3\Phi_3 | H | {}^3\Phi_5 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle \Phi_3 | H | \Phi_6 \rangle + \langle \Phi_4 | H | \Phi_6 \rangle) = \\ &= 0,0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{33} &= \langle {}^3\Phi_3 | H | {}^3\Phi_3 \rangle = \frac{1}{2} (\langle \Phi_3 | H | \Phi_3 \rangle + \langle \Phi_4 | H | \Phi_4 \rangle + 2\langle \Phi_3 | H | \Phi_4 \rangle) = \\ &= -1,2592 \end{aligned}$$

Partea corespunzătoare singletului din matricea CI este în acest caz

$$\begin{aligned} {}^1\mathbf{H} &= \begin{bmatrix} 2h_{11}^N + (11|11) & \frac{1}{\sqrt{2}}(11|12) & h_{11}^N + h_{22}^N + (11|22) + (12|12) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(12|12) & \sqrt{2} & (12|22) \\ & & 2h_{22}^N + (22|22) \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} -1,663637 & & \\ 0,0 & -1,03769 & \\ 0,110755 & 0,0 & -0,557945 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.175)$$

iar partea corespunzătoare tripletului (dacă  $A = h_{11}^N + h_{22}^N + (11|22) - 12|12)$ ) este :

$${}^3\mathbf{H} = \begin{bmatrix} A & & & \\ \mathbf{0} & A & & \\ 0 & 0 & A & \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1,2592 & & & \\ 0,0 & -1,2592 & & \\ 0,0 & 0,0 & -1,2592 & \end{bmatrix} \quad (5.176)$$

Prin diagonalizarea celor două matrice CI vom obține nivelele de energie electronică ( ${}^sE_e$ ) și vectorii proprii asociați ( ${}^s\mathbf{C}$ ) (rezultatele sînt prezentate în tabelul 5.11) :

$${}^s\Psi_i = \sum_j {}^{CSF} C_{ji} {}^s\Phi_j \quad (5.177)$$

În tabelul 5.11 este dată, de asemenea, și energia totală calculată după :

$${}^sE_T(i) = {}^sE_e(i) + R_N$$

unde :

$$R_N = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} = \frac{1}{1,37}$$

Tabelul 5.11

Valorile și vectorii proprii CI pentru molecula de hidrogen (energia în unități atomice)

	$\Psi_0$ $S = 0; i = 1$	$\Psi_1$ $S = 0; i = 2$	$\Psi_2$ $S = 0; i = 3$	$\Psi_3$ la $\Psi_5$ $S = 1; i = 4,$ $5$ sau $6$
${}^sE_e(i)$	-1,6746	-1,0377	-0,5470	-1,2592
${}^sE_e(i)$	-0,9447	-0,3078	-0,1830	-0,5297
${}^sC_{ij} \quad j = 0$	0,9951	0,0	0,0987	0,0
$\quad j = 1$	0,0	1,0	0,0	0,0
$\quad j = 2$	0,0987	0,0	0,99512	0,0
$\quad j = 3, 4$ sau $5$	0,0	0,0	0,0	1,0

#### 5.4.2.10. Orbitale naturale

Pentru a obține orbitalele naturale va trebui să calculăm mai întâi așa-numita matrice de densitate ( $\rho$ ), care este reprezentarea matricei de densitate de ordinul întâi, redusă,  $\rho_1(x'_1 x_1)$  în spațiul spin-orbitalelor :

$$\rho_1(x'_1 x_1) = \sum_{ij} \rho_{ij} \varphi_i(x'_1) \varphi_j(x_1) \quad (5.178)$$

Dacă  $\Phi_\mu \Phi_\nu$  diferă cel mult printr-un spin-orbital, elementul  $\rho_{ij}$  corespunde la [49]:

$$\rho_{ii} = \sum_{\mu \ni i} C_\mu^2 \quad (5.179a)$$

$$\rho_{ij} = \sum_{\mu \ni i} \sum_{\nu \ni j} C_\mu C_\nu (-1)^P \quad (5.179b)$$

unde  $\mu \ni i$  arată că suma se efectuează pentru toate funcțiile de stare configuraționale  $^s\Phi_\mu$  care conțin spin-orbitalul molecular  $\varphi_i$ ; iar  $P$  este paritatea permutării care aduce aceleași orbitale în poziții echivalente în  $\Phi_\mu$  și  $\Phi_\nu$ .

Să considerăm numai două stări de singlet descrise printr-o amestecare de CSF ( $\psi_0$  și  $\psi_2$ ); în toate celelalte cazuri ( $\psi_1, \psi_3, \psi_4, \psi_5$ ) orbitalele canonice (C) corespund celor naturale ( $C^{NO}$ ) și numerele de ocupare ( $\eta_i$ ) sînt egale cu 1 pentru spin-orbitalele ocupate și zero pentru celelalte. Pentru o funcție de undă de forma:

$$\Psi = {}^1C_0^1\Phi_0 + {}^1C_2^1\Phi_2$$

se scrie:

$$\rho = \left[ \begin{array}{cc|cc} {}^1C_0^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & {}^1C_2^2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & {}^1C_0^2 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & {}^1C_2^2 \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c|c} \rho^{(\alpha)} & 0 \\ \hline 0 & \rho^{(\beta)} \end{array} \right]$$

În cazul stării fundamentale se obține:

$$\rho_0^{(\alpha)} = \rho_0^{(\beta)} = \begin{pmatrix} 0,990 & 0,0 \\ 0,0 & 0,010 \end{pmatrix} \quad (5.180)$$

Deoarece aceste matrice sînt diagonale, orbitalele naturale corespund la cele canonice (acest lucru este particular exemplului specific pe care-l tratăm). Numărul de ocupare electronic  $\eta_i$  (pentru spinii  $\alpha$  și  $\beta$ ) asociat cu fiecare orbital natural este dat de termenii diagonali ai matricelor  $\rho$  în forma lor diagonală ( $\eta_\alpha \eta_\beta$ ). În acest caz, numărul total de electroni ( $n$ ) al sistemului considerat este:

$$n = n_\alpha + n_\beta = \text{urma}(\rho^{(\alpha)} + \rho^{(\beta)}) = \text{urma}(\eta_\alpha + \eta_\beta) = 2 \quad (5.181)$$

În final, pentru prima stare dublu-excitată obținem:

$$\rho_2^{(\alpha)} = \rho_2^{(\beta)} = \begin{pmatrix} 0,010 & 0,0 \\ 0,0 & 0,990 \end{pmatrix}$$

Proprietățile electronice ale moleculei pot fi exprimate în termenii matricei de densitate corespunzătoare orbitalelor atomice naturale ( $D^{\text{NO}}$ ). Metoda ne permite să includem într-un mod elegant rezultatele CI. Această matrice (echivalentă numeric cu matricea  $D^{\text{CI}}$  definită anterior prin (4.69) este

$$D_{pq}^{\text{NO}} = \sum_i^{\text{toate orbitalele}} \eta_i C_{pi}^{\text{NO}} C_{qi}^{\text{NO}} \quad (5.182)$$

În continuare să considerăm starea fundamentală ( $\Psi_0$ ) în scopul de a ne menține în domeniul distanțelor mici. Cu toate acestea cititorul poate extinde calculele și asupra celorlalte stări (de la  $\Psi_1$  la  $\Psi_5$ ). Pentru starea fundamentală matricea  $D^{\text{NO}}$  corespunde la :

$$D_0^{\text{NO}} = 2 \begin{pmatrix} 0,3016 & 0,2587 \\ 0,2587 & 0,3016 \end{pmatrix}$$

În continuare să efectuăm analiza de populație Mulliken, să calculăm momentele de dipol și cuadrupol, precum și densitățile electronice, funcția diferență de densitate și potențialul electrostatic.

#### *Analiza de populație Mulliken*

a) Populația de acoperire (4.79) :

$$P_{AB} = \sum_{p \in A} \sum_{q \in B} D_{pq}^{\text{NO}} S_{pq} = 0,3968$$

Aceasta poate fi considerată ca o măsură a populației de legătură dintre atomii  $A$  și  $B$ .

b) *Populația atomică* :

$$Q_A = \sum_{p \in A} Q_p$$

unde :

$$Q_p = \sum_q D_{pq}^{\text{NO}} S_{pq}$$

$$Q_{H_1} = Q_{H_2} = 1,0$$

Ceea ce arată că sarcina netă (4.83) pe oricare din atomii moleculei  $H_2$  este zero.

#### *Momentul de dipol*

Folosind relațiile (4.98), (4.100) și (5.160) se scrie :

$$\mu(x) = - \sum_p \sum_q D_{pq}^{\text{NO}} M_{pq}(x) + \sum_A Z_A x_A = 0,0 + 0,0 \quad (5.183)$$

Rezultate similare se obțin pentru  $\mu(y)$  și  $\mu(z)$ . Astfel, momentul de dipol total al  $H_2$  este zero.

### *Momentul de cuadropol*

Tensorul momentului de cuadropol reprezintă valoarea medie a operatorului monoelctronic [50]:

$$\theta_{\alpha\beta} = \sum_{\substack{\text{electroni} \\ \text{\textbf{și}} \text{ nuclee}}} \frac{Z}{2} (3\alpha\beta - r^2\delta_{\alpha\beta}) \quad (5.184)$$

unde  $\alpha, \beta$  reprezintă  $x, y$  sau  $z$ . Utilizând ecuația (4.44) împreună cu integrala momentului de ordinul al doilea calculată anterior (5.160), scriem:

$$Q_{xx} = \frac{1}{2} [-2M(x^2) + M(y^2) + M(z^2)] + \frac{1}{2} \sum_A 2Z_A X_A^2 = -0,0968$$

$$Q_{yy} = \frac{1}{2} [-2M(y^2) + M(x^2) + M(z^2)] - \frac{1}{2} \sum_A Z_A X_A^2 = 0,0484$$

$$Q_{zz} = Q_{yy}$$

$$Q_{xy} = Q_{xz} = Q_{yz} = 0$$

unde:

$$M(\alpha\beta) = \sum_{pq} D_{pq}^{\text{NO}} M_{pq}(\alpha\beta)$$

### *Densitatea electronică*

Conform relației (4.74) scriem:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{M}) &= \sum_{pq} D_{pq}^{\text{NO}} \chi_p(\mathbf{M}) \chi_q(\mathbf{M}) = \\ &= D_{11}^{\text{NO}} \chi_1(\mathbf{M})^2 + D_{22}^{\text{NO}} \chi_2(\mathbf{M})^2 + 2 D_{12}^{\text{NO}} \chi_1(\mathbf{M}) \chi_2(\mathbf{M}) \end{aligned} \quad (5.185a)$$

unde  $\mathbf{M}$  reprezintă orice punct din spațiul cartezian.

O expresie echivalentă cu precedentă este:

$$\rho(\mathbf{M}) = C_0^2 \rho_0^0(\mathbf{M}) + C_2^2 \rho_2^0(\mathbf{M}) \quad (5.185b)$$

unde:

$$\rho_0^0(\mathbf{M}) = 2 \varphi_1(\mathbf{M})^2$$

și

$$\rho_2^0(\mathbf{M}) = 2 \varphi_2(\mathbf{M})^2$$

$\rho_0^0(M)$  fiind densitatea electronică SCF. În tabelul 5.12 este dată variația densității electronice de-a lungul axei legăturii din molecula  $H_2$ . Prin compararea lui  $\rho_0^0(M)$  cu  $\rho(M)$  observăm că densitatea electronică CI este ceva mai mică în regiunea interatomică și mai mare în exterior decât densitatea

Tabelul 5.12

Densitatea electronică în lungul axei internucleare în molecula de hidrogen ( $x$  în u.a. și  $\rho$  în  $e^-/\text{u.a.}^3$ )

$x(M)$	$\rho_0^0(M)$	$\rho_1^0(M)$	$\rho_2^0(M)$	$\rho_0(M)$
0,000	0,1327	0,0663	0,0000	0,1314
0,228	0,1299	0,0687	0,0096	0,1287
0,457	0,1277	0,0780	0,0283	0,1208
0,685(H)	0,1091	0,0824	0,0557	0,1086
0,913	0,0936	0,0877	0,0819	0,0935
1,142	0,0767	0,0886	0,1006	0,0769
1,370	0,0601	0,0838	0,1076	0,0606
1,800	0,0333	0,0624	0,0916	0,0339
3,000	0,0025	0,0077	0,0129	0,0026
5,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

electronică SCF. În figura 5.15 este reprezentată densitatea de electron CI pentru cele trei funcții de undă corespunzătoare singletului. Observăm că starea  $\Psi_2$  conduce la o densitate electronică zero pentru  $x = 0$  și de aceea vom considera această stare ca fiind o stare pură de antilegătură.

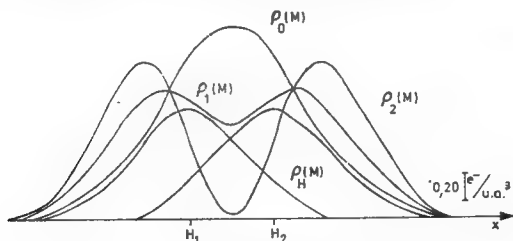


Fig. 5.15. — Densitatea electronică în lungul axei de legătură în molecula de hidrogen.

### Funcția diferență de densitate

Cunoscând funcțiile de undă pentru  $H_2$  și pentru  $H$  (5.150), putem calcula funcția diferență de densitate  $\delta$  definită prin (4.84) :

$$\delta(M) = \rho_{H_2}(M) - \rho_{H_1}(M) - \rho_{H_2}(M) \quad (5.186)$$

Rezultatele obținute pentru starea fundamentală sint date în tabelul 5.13, iar reprezentarea grafică corespunzătoare în figura 5.16. Din figură se poate observa că starea descrisă de  $\Psi_0$  este singura care prezintă

Tabelul 5.13

Funcția  $\delta(M)$  corespunzătoare stării fundamentale

$x(M)$	$r_{H_1}(M)$	$\rho_{H_2}(M)$	$\delta_0(M)$
0,0	0,0586	0,0586	0,0142
0,228	0,0477	0,0679	0,0131
0,457	0,0365	0,0743	0,0100
0,685(H)	0,0264	0,0765	0,0057
0,913	0,0180	0,0743	0,0012
1,142	0,0116	0,0679	-0,0026
1,370	0,0070	0,0586	-0,0050
1,800	0,0023	0,0378	-0,0062
3,000	0,0	0,0037	-0,0011
5,000	0,0	0,0	0,0

valori pozitive pentru  $\delta$  în regiunea de legătură (între cei doi atomi de hidrogen din  $H_2$ ). Prin urmare putem considera că această stare corespunde la o stare reală de legătură.

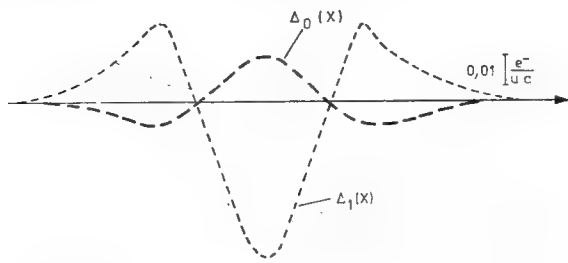


Fig. 5.16. — Funcția  $\delta(M)$  pentru starea fundamentală și prima stare excitată de singlet.

### Potențialul electrostatic

— Formula generală a potențialului electrostatic este dată de relația (4.105) :

$$V(M) = - \sum_{pq} D_{pq}^{NO} \left\langle \chi_p(M) \left| \frac{1}{r(M)} \right| \chi_q(M) \right\rangle + \sum_A \frac{Z_A}{r_A(M)} \quad (5.187)$$





În comparație cu rezultatele SCF s-a găsit o energie cu 6 kcal mol<sup>-1</sup> mai mică pentru funcția de undă  $\Psi_0$  CI. Cu toate acestea, energia de disociere (60,2 kcal mol<sup>-1</sup>) este prea mică în comparație cu valoarea experimentală. Acest rezultat poate fi îmbunătățit foarte puțin prin optimizarea exponentului gaussian  $\alpha$  al funcției de bază de tip  $s$  și prin căutarea unei distanțe interatomice de echilibru corespunzătoare setului atomic de bază utilizat. Să observăm de asemenea faptul că nu poate fi efectuat un calcul CI pentru un atom H izolat care conține un singur electron. În fine, putem spune că, exceptând starea fundamentală, toate celelalte stări ale moleculei  $H_2$  au o energie mai mare decât a sistemului disociat.

### 5.4.3. Molecula de hidrogen : ceva mai mult despre optimizare

Dacă dorim o îmbunătățire a calculelor efectuate pe molecula  $H_2$ , trebuie să introducem mai multe funcții gaussiene pentru a potrivi funcția de undă. Acest lucru poate fi făcut în câteva moduri, dar în cele ce urmează ne vom limita la abordarea utilizată de obicei.

În paragraful 5.4.1 am discutat despre îmbunătățirea obținută pentru atomul de hidrogen prin introducerea a două sau trei funcții gaussiene în scrierea funcției de undă aproximative. În figura 5.13 și tabelul 5.9 s-a arătat că utilizând trei funcții gaussiene, fitarea și energia obținută este satisfăcătoare. Desigur, un set de bază optimizat pentru atom nu este optimizat și pentru moleculă și va trebui să reoptimizăm orbitalele de tip gaussian dacă dorim o funcție mai bună. Oricare din cele trei tipuri de  $\chi_3$  ar putea fi folosite, dar vom urma ideea lui Hehre, Steward și Pople [9] de a contracta orbitalele de tip gaussian care fitează cât mai bine posibil orbitalele de tip Slater (adică în cazul nostru funcția de undă a H) și a introduce un factor de demultiplicare în scopul obținerii unei flexibilități a funcției (adică exponentul  $\zeta$  a orbitalelor generale de tip Slater). Astfel, vom căuta pentru funcția de undă a  $H_2$  o funcție de forma :

$$\Psi(1, 2) \simeq \Phi_0 = (\varphi_1(1)\bar{\varphi}_1(2))$$

cu :

$$\varphi_1 = C_1\chi_{H_1}(\zeta) + C_2\chi_{H_2}(\zeta)$$

unde :

$$\chi(1) = \sum_{k=1}^3 C_k G_k(\alpha, r) \quad (\text{tabelul 5.9, funcția 4})$$

Astfel, prin metoda SCF se poate obține ușor  $\Phi_0$  și dacă se dorește, după aceea, se poate efectua și un calcul CI (ca în paragraful 5.4.2).

Tabelul 5.14

Optimizarea completă pentru  $H_2$  folosind un set de bază minim

	$\zeta$	$r(u.a.)$						$\zeta$	$r(u.a.)$	
		1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0		50,0	
RHF	1,05	-1,00425	1,07210	1,09895	-1,10288	-1,09381	-1,07750	0,90	-0,87869	
CI-singlet		1,01521	1,08552	-1,11538	-1,12295	-1,11821	-1,10701		-0,95980	
CI-triplet		-0,26500	0,46625	-0,60653	-0,70618	-0,77794	-0,83033		-0,95980	
RHF	1,10	-1,02790	1,08951	-1,11089	-1,11011	1,09705	-1,07728	0,95	0,67055	
CI-singlet		-1,03936	-1,10366	-1,12834	-1,13156	-1,12327	-1,10917		-0,96728	
CI-triplet		-0,24170	-0,44919	-0,59337	-0,69536	-0,76857	-0,82196		-0,96728	
RHF	1,15	-1,04620	-1,10160	-1,11757	-1,11217	-1,09571	-1,07191	1,00	-0,85747	
CI-singlet		-1,05819	1,11652	-1,13609	-1,13507	-1,12330	-1,10631		-0,96981	
CI-triplet		-0,21339	-0,42736	-0,57552	-0,67988	-0,76461	-0,80912		-0,96981	
RHF	1,20	1,05926	-1,10850	-1,11911	-1,10916	-1,08820	-1,06137	1,05	0,03944	
CI-singlet		-1,07178	-1,12420	-1,13875	-1,13357	-1,11836	-1,09843		-0,96740	
CI-triplet		-0,18020	-0,40088	-0,55305	-0,65982	0,73618	-0,79188		-0,96740	
RHF	1,25	-1,06717	-1,11028	-1,11561	-1,10113	-1,07616	1,04558	—	—	
CI-singlet		-1,08025	-1,12681	-1,13641	-1,12713	-1,10846	-1,08548		—	
CI-triplet		-0,14231	-0,36985	-0,52604	-0,63528	-0,71336	-0,77028		—	
RHF	1,30	-1,07003	-1,10704	-1,10713	-1,08813	—	—	—	—	
CI-singlet		-1,08369	-1,12443	-1,12914	-1,11579	—	—	—	—	
CI-triplet		-0,09986	-0,33434	-0,49455	-0,60634	—	—	—	—	

Acum vom avea două variabile: prima va fi distanța internucleară, iar cea de a doua factorul de demultiplicare  $\zeta$ . Astfel le vom varia pe amândouă și vom tabula rezultatele în scopul de a găsi distanța de echilibru  $r$  pentru un  $\zeta$  optimizat. Acest lucru poate fi făcut în cadrul oricărei metodologii alese (RHF sau CI) și pentru orice stare (starea fundamentală de singlet, starea excitată de singlet sau triplet etc.). Scopul nostru este de a studia starea fundamentală RHF, starea fundamentală CI și starea de triplet. În tabelul 5.14 sînt date rezultatele obținute pentru câteva distanțe internucleare și pentru diferite valori ale lui  $\zeta$  în jurul valorii minime.

O analiză simplă a datelor din tabelul 5.14 conduce la concluzii importante.

*Pentru starea fundamentală:*

a) Minimul pentru RHF și CI se află în aceeași regiune a lui  $r$  și a lui  $\zeta$  ( $\zeta \pm 1, 2$ ;  $r \pm 1, 4$ ).

b) În apropierea distanței de echilibru, deși factorii de demultiplicare RHF și CI variază cu distanța au valori apropiate.

c) Factorul de demultiplicare indică o contracție a funcțiilor de bază din moleculă (adică  $\zeta > 1$ ).

d) Creșterea distanței corespunde la o scădere a factorului de demultiplicare; totuși apar discrepanțe între CI și RHF pe măsură ce distanța crește.

e) Această discrepanță este foarte mare la 50,0 u.a.

Factorul de demultiplicare RHF descrește introducînd o difuzie a funcțiilor de bază, ceea ce reflectă o comportare necorespunzătoare a RHF în procesele de disociere. Difuzia trebuie să apară, deoarece RHF introduce incorect stările ionice.

f) Factorul de demultiplicare CI tinde către 1, ceea ce reprezintă valoarea optimizată pentru atomii separați.

*Pentru starea excitată:*

a) Factorul de demultiplicare este foarte diferit pentru stările singlet și triplet. Valorile sînt mai mici ca 1 și indică o comportare difuză bine cunoscută a stărilor excitate.

b) Factorul de demultiplicare crește odată cu creșterea distanței, tinzînd de asemenea către valoarea optimizată pentru atomii separați și ajunge la rezultatele obținute pentru starea de singlet.

Această analiză este foarte importantă deoarece prezintă comportarea funcției de undă moleculare comparativ cu cea a atomilor izolați pentru un domeniu mare al distanțelor internucleare. În general o astfel de optimizare este dificilă, dar a arătat că faptul cel mai important, care permite atingerea unei flexibilități suficiente, este adăugarea unor funcții mai mult sau mai puțin difuze în setul de bază. Am fi obținut aceleași concluzii dacă, în loc să lucrăm cu un set de bază minim, am fi utilizat un set dublu, triplu sau chiar mai mare. Această ultimă abordare este utilizată în mod obișnuit, după cum a fost menționat în paragraful 5.1.

După efectuarea optimizării vom încerca să găsim cea mai bună curbă disociativă. În tabelul 5.15 sînt prezentate rezultatele obținute pentru optimizarea stării fundamentale, rezultate ce ne permit atît obținerea nivelelor de rotație și vibrație cit și a proprietăților termodinamice (vezi

Tabelul 5.15

Rezultate optimizate pentru starea fundamentală a  $H_2$ 

Distanța	RHF		CI	
	$\zeta_{opt}$	$E_{opt}$	$\zeta_{opt}$	$E_{opt}$
1,0	1,3035	-1,07004	1,3095	-1,08378
1,2	1,2425	-1,11034	1,2510	-1,12682
1,4	1,1900	-1,11921	1,2015	-1,13875
1,6	1,1450	-1,11220	1,1600	-1,13517
1,8	1,1065	-1,09709	1,1255	-1,12391

paragrafele 4.2.5 și 4.2.6). Din acest tabel putem deduce distanța de echilibru și energia în aproximația armonică ; în plus poate fi propusă o funcție pentru potențialul local :

În metoda RHF :

$$r_e = 1,412 \text{ u.a.}$$

$$E_e = -1,11924$$

și :

$$E = 0,19860 r^2 - 0,5607325r - 0,72345$$

sau :

$$E = 0,19860 (r - 1,412)^2 - 1,11924$$

În metoda CI :

$$r_e = 1,454 \text{ u.a.}$$

$$E_e = 1,139313$$

și :

$$E = 0,193913 r^2 - 0,563828r - 0,72946$$

sau :

$$E = 0,193913 (r - 1,454)^2 - 1,139313$$

*Tabelul 5.16*  
Vibrație- rotație pentru H<sub>2</sub>, HD și D<sub>2</sub>

Stare cuantică		Potential armonic		Potențial Morse	
<i>v</i>	<i>k</i>	RHF	CI	RHF	CI
<b>H<sub>2</sub></b>					
0	0	-1,108839	-1,129036	-1,107048	-1,129212
	1	-1,108294	-1,128522	-1,108519	-1,128711
	2	-1,107206	-1,127496	-1,107464	-1,127710
1	0	-1,088038	-1,108481	-1,089919	-1,110071
	1	-1,087493	-1,107967	-1,089422	-1,109595
	2	-1,086406	-1,106941	-1,088431	-1,108645
2	0	-1,067238	-1,087928	-1,072462	-1,092343
	1	-1,066692	-1,087414	-1,071998	-1,091893
	2	-1,065605	-1,088388	-1,071072	-1,090994
<b>HD</b>					
0	0	-1,110232	-1,130413	-1,110389	-1,130546
	1	-1,109822	-1,130027	-1,109989	-1,130168
	2	-1,109006	-1,129256	-1,109194	-1,129414
1	0	-1,092218	-1,112613	-1,093629	-1,113805
	1	-1,091808	-1,112226	-1,093250	-1,113443
	2	-1,090992	-1,111456	-1,092497	-1,112722
2	0	-1,074204	-1,094812	-1,078122	-1,098124
	1	-1,073794	-1,094426	-1,077765	-1,097778
	2	-1,072978	-1,093656	-1,077053	-1,097091
<b>D<sub>2</sub></b>					
0	0	-1,111886	-1,132046	-1,111991	-1,132134
	1	-1,111612	-1,131788	-1,111723	-1,131882
	2	-1,111068	-1,131274	-1,111190	-1,131376
1	0	-1,097178	-1,117512	-1,098118	-1,118306
	1	-1,096904	-1,117254	-1,097861	-1,118062
	2	-1,096359	-1,116740	-1,097351	-1,117575
2	0	-1,082469	-1,102978	-1,085081	-1,105186
	1	-1,082195	-1,102720	-1,084836	-1,104951
	2	-1,081651	-1,102206	-1,084349	-1,104482

*Tabelul 5.17*  
Cîteva tranziții tipice

Tranziția		Energia		Număr de unde
		u.a.	kcal mol <sup>-1</sup>	(cm <sup>-1</sup> )
<i>v</i> = 0 → 1 <i>k</i> = 0	H <sub>2</sub>	0,01914	12,00	4201
	HD	0,01674	10,50	3674
	D <sub>2</sub>	0,01383	8,67	3035
<i>v</i> = 1 → 2 <i>k</i> = 0	H <sub>2</sub>	0,01773	11,12	3891
	HD	0,01568	9,84	3441
	D <sub>2</sub>	0,01312	8,23	2880
<i>k</i> = 0 → 1 <i>v</i> = 0	H <sub>2</sub>	0,00050	0,314	110
	HD	0,00038	0,237	83
	D <sub>2</sub>	0,00025	0,158	55
<i>k</i> = 1 → 2 <i>v</i> = 0	H <sub>2</sub>	0,00100	0,628	219
	HD	0,00075	0,473	165
	D <sub>2</sub>	0,00051	0,317	112
<i>k</i> = 0 → 1 <i>v</i> = 1	H <sub>2</sub>	0,00048	0,299	105
	HD	0,00036	0,227	79
	D <sub>2</sub>	0,00024	0,153	53

Constantele de forță sînt obținute cu ajutorul relației (4.155) și sînt respectiv :

$$k_{\text{RHF}} = 0,3972 \text{ Hartrees/Bohr}^2$$

$$k_{\text{CI}} = 0,3878 \text{ Hartrees/Bohr}^2$$

#### 5.4.3.3. Rotațiile și vibrațiile sistemului

În cele ce urmează vom calcula nivelele de rotație și vibrație ale  $\text{H}_2$  utilizînd potențialul armonic (relația (4.156)), sau, deoarece cunoaștem energia de disociere, potențialul de tip Morse (relațiile (4.158) – (4.161)). Analiza este aceeași, indiferent de compoziția izotopică a compusului, deoarece aceste potențiale sînt potențiale electronice.

În tabelul 5.16 sînt date cîteva rezultate tipice pentru  $\text{H}_2$ , HD și  $\text{D}_2$ , utilizînd ambele potențiale, atît în aproximația RHF, cît și în cea CI, iar în tabelul 5.17 sînt prezentate cîteva tranziții obținute prin metoda CI și utilizînd potențialul de tip Morse.

Se poate observa că efectele izotopice afectează energiile de tranziție și în consecință numerele de undă corespunzătoare. De asemenea apar clar domeniile de excitare vibrațională (IR) și rotațională (microunde).

#### 5.4.3.4. Date termochimice

Cunoscînd spectrul molecular putem acum încerca să obținem cîteva din proprietățile elementare ale acestor compuși. Vom analiza, de exemplu, reacțiile de disociere :



Energia totală a atomilor este cunoscută (tabelul 5.9, funcția 4). După cum s-a arătat în paragraful 4.2.6 energia de reacție la zero grade este dată de diferența dintre energiile totale ale produșilor și reactanților în stările lor fundamentale. La ridicarea temperaturii, trebuie introdusă corecția termică. Acum entalpiile de reacție pot fi obținute. În tabelul 5.18 sînt prezentate următoarele date pentru fiecare reacție :

$$\Delta U(0) = 2E_{\text{H}} - E_{x_2} \left( \begin{matrix} v=0 \\ k=0 \end{matrix} \right)$$

$$\Delta U(300) = \Delta U(0) + \frac{RT}{2} - \frac{Nh\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$\Delta H(300) = \Delta U(300) + RT$$

În plus putem obține informații privind reacția de schimb izotopic :



pentru care :

$$\Delta U^0(0) = 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

deoarece corecțiile termice sînt neglijabile.

și :

$$\Delta H(300) = \Delta U^0(300) = 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Tabelul 5.18

Proprietăți termochimice (kcal mol<sup>-1</sup>)

Proprietatea	(a)	(b)	(c)
$\Delta U^0(0)$	87,45	88,28	89,28
$\Delta U^0(300)$	87,75	88,58	89,58
$\Delta H^0(300)$	88,34	89,17	90,17

Apoi putem determina entropia de reacție folosind relațiile mecanicii statistice și calcula constanta de echilibru a reacției de schimb izotopic :

$$\Delta S^0 = 2S_{HD}^0 - S_{H_2}^0 - S_{D_2}^0$$

unde :

$$S = S_{tr} + S_{rot} + S_{vib} + S_e$$

și :

$$S_{tr} = R[1,5 \ln M (\text{g mol}^{-1}) + 2,5 \ln T - 1,1650]$$

$$S_{rot} = R \left( \ln \frac{IT}{\sigma} - 2,188618 \right)$$

$$S_{vib} = R \left[ \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right]$$

$$S_e = R \ln m$$

dacă :

$I$  = tensorul momentului de inerție ;

$\sigma$  = numărul axelor de simetrie  $C_2$  ;

$\theta = \frac{h\nu}{k}$  = temperatura caracteristică de vibrație ;

$m = 1$  pentru stările singlet, 2 pentru stările dublet.



Astfel :

$$\Delta S^0 = 1,5 R \ln \frac{9}{8} + R \ln \frac{8}{9} + (-1 \cdot 10^{-6}) + 0,0 = 0,12 \text{ u.e.}$$

$$\Delta G^0(300) = 0,16 - 300 \times 0,12 \times 10^{-3} = +0,124 \text{ kcal}$$

$$\ln K = \frac{-0,124}{0,594} = -0,2087$$

$$K = 0,8116$$

#### 5.4.4. Un exemplu mai complicat de aplicare a metodei SCF

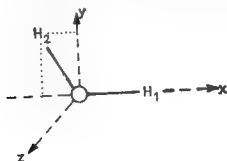
În final, ne propunem să ilustrăm înălțuirea logică a etapelor din cadrul metodei SCF, etape descrise anterior și prezentate în figura 5.11, pe două exemple.

Primul exemplu se referă la molecula de apă, un sistem de tip strat-închis și care va fi calculat utilizând setul de bază minim STO-6G al lui Pople [9]. Cel de-al doilea exemplu se referă la radicalul hidroxil  $\text{OH}^\bullet$  și care reprezintă un sistem de tip strat-deschis în stare de dublet, pentru calcul fiind folosit setul de tip STO 6-31 G al lui Pople [51]. Sînt rezolvate ecuațiile UHF, după care rezultatele sînt proiectate în subspațiul RHF.

##### 5.4.4.1. Molecula de apă

Pentru efectuarea calculului SCF a fost aleasă geometria experimentală a moleculei  $\text{H}_2\text{O}$ . Sistemul de coordonate utilizat este cel din figura 5.18, iar setul atomic de bază utilizat este definit prin :

$$\chi(\text{H}_2\text{O}) = 1s(\text{O})2s(\text{O})2p_x(\text{O})2p_y(\text{O})2p_z(\text{O})1s(\text{H}_1)1s(\text{H}_2)$$



u.a.	x	y	z
O	0,0	0,0	0,0
H <sub>1</sub>	0,910	0,0	0,0
H <sub>2</sub>	-0,452	1,753	0,0

Fig. 5.18. — Molecula de apă în sistemul de coordonate cartezian ales.

În tabelul 5.19 sînt prezentate rezultatele procedurii de ortogonalizare al lui Löwdin. Dispunem astfel de o matrice pătrată nesimetrică  $V$  pentru a exprima problema de pseudovalori proprii în forma sa ortogonală (ecuația (5.96)).

Vom începe procesul SCF utilizînd un hamiltonian de corp atomic ( $h^N$ ), ca matrice Hartree-Fock de plecare, ceea ce înseamnă că în această primă matrice, este neglijată repulsia bielectronică. În general aceasta nu este o alegere bună, dar pentru scopurile urmărite poate fi suficientă.

Tabelul 5.19

Procedul de ortogonalizare Löwdin pentru moleculă de apă

Matricea de acoperire (S)

1,000						
0,231	1,000					
0,0	0,00	1,000				
0,0	0,0	0,0	1,000			
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000		
0,055	0,476	0,392	0,0	0,0	1,000	
0,055	0,476	-0,098	0,380	0,0	0,0	1,000

Valori proprii ( $S_i$ ) și

vectorii proprii ( $t$ ) ai matricei de acoperire

1,932	1,331	1,090	1,000	0,888	0,417	0,342
2,207	0,0	-0,642	0,0	-0,718	0,0	0,171
0,584	0,0	-0,310	0,0	0,281	0,0	-0,696
0,165	0,631	0,415	0,0	-0,371	0,476	-0,196
0,213	-0,489	0,535	0,0	-0,478	-0,369	-0,253
0,0	0,0	0,0	1,000	0,0	0,0	0,0
0,521	0,426	0,127	0,0	0,141	-0,565	0,439
0,521	-0,426	0,127	0,0	0,141	0,565	0,439

Matricea de ortogonalizare (V)

0,149	0,420	0,119	0,153	0,0	0,375	0,375
0,0	0,0	0,547	-0,424	0,0	0,369	-0,369
-0,615	-0,297	0,398	0,513	0,0	0,121	0,121
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000	0,0	0,0
-0,762	0,298	-0,393	-0,507	0,0	0,150	0,150
0,0	0,0	0,736	-0,570	0,0	-0,874	0,874
0,292	-1,188	-0,336	-0,433	0,0	0,750	0,750

În tabelul 5.20 sînt prezentate în detaliu rezultatele primei iterații (marcată cu „0”). Dacă comparăm matricea Fock de pornire ( $0-a$ ), cu matricea corespunzătoare obținută la începutul celei de-a doua iterații ( $1-a$ ) se constată diferențe foarte mari.

În scopul scurtării timpului de calcul vom urma procedura SCF prezentată în tabelul 5.21.

Se observă o scădere rapidă a energiei și faptul că matricea de densitate atinge valoarea sa staționară după cîteva iterații de la atingerea staționarității pentru energie, ceea ce ilustrează cele arătate în para-graful 5.3.6.

În tabelul 5.22 sînt date rezultatele finale. În etapa 11-d recunoaștem funcția de corp atomic pentru oxigen în primul orbital molecular și o funcție  $p_z$  pură perpendiculară pe planul molecular în ultimul orbital molecular ocupat ( $\phi_5$ ).

(0-a)  $\mathbf{h}^N = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  se folosește ca matriceHartree-Fock de pornire ( $\mathbf{h}^{HF}$  (de pornire))

33,035						
-7,303	-9,248					
-0,012	-0,137	-7,608				
-0,016	-0,177	0,030	-7,593			
0,0	0,0	0,0	0,0	-7,475		
-1,760	-3,732	-2,004	-0,058	0,0	-5,077	
-1,760	-3,732	0,594	-2,536	0,0	-1,607	-5,077

(0-b) Matricea Hartree-Fock de pornire într-un set de bază ortogonal:

 $\mathbf{h}^{HF\perp}$  (de pornire)

-8,706						
0,0	-6,670					
5,113	0,0	-18,732				
0,0	0,0	0,0	-7,475			
5,163	0,0	-11,509	0,0	-19,269		
0,0	-1,625	0,0	0,0	0,0	-5,331	
1,125	0,0	-2,415	0,0	2,431	0,0	-6,421

(0-c) Valori proprii ( $\epsilon$ ) și vectori proprii $(\mathbf{C}^1)$  pentru  $\mathbf{h}^{HF\perp}$ 

-33,042	-8,367	-7,758	-7,489	-7,475	-4,243	-4,231
-0,280	0,733	0,0	0,005	0,0	0,0	0,620
0,0	0,0	0,831	0,0	0,0	-0,556	0,0
0,867	0,082	0,0	0,714	0,0	0,0	0,198
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000	0,0	0,0
0,882	0,112	0,0	0,700	0,0	0,0	0,180
0,0	0,0	0,556	0,0	0,0	0,831	0,0
-0,112	-0,666	0,0	0,024	0,0	0,0	0,737

(0-d) Coeficienții canonici ( $\mathbf{C}$ ) în setul de bază atomic

-1,004	-0,221	0,0	-0,088	0,0	0,0	0,049
0,019	1,108	0,0	0,390	0,0	0,0	-0,621
0,001	0,299	0,864	-0,567	0,0	0,307	-0,166
0,001	0,386	-0,669	-0,732	0,0	-0,238	-0,214
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000	0,0	0,0
0,005	-0,197	-0,179	0,035	0,0	-0,930	0,837
0,005	-0,197	0,179	0,035	0,0	0,932	0,837

(0-e) Matricea de densitate ( $\mathbf{D}_1$ )

2,129						
-0,587	2,761					
-0,035	0,220	2,317				
-0,045	0,284	-0,095	2,268			
0,0	0,0	0,0	0,0	2,000		
0,091	-0,410	-0,468	0,037	0,0	0,145	
0,091	-0,410	0,152	-0,444	0,0	0,016	0,145

(0-f) Calculul energiei electronice

 $E_e = -83,134002$  u.a.

(1-a) Construirea unei noi matrice Hartree-Fock pentru următoarea iterație

-19,137						
-4,702	-1,790					
-0,010	-0,140	0,089				
-0,013	-0,182	0,031	0,105			
0,0	0,0	0,0	0,0	0,224		
-1,134	-0,759	-0,305	-0,060	0,0	-0,262	
-1,334	-0,759	0,018	0,310	0,0	-0,299	-0,262

În același tabel sînt prezentați și proiectorii  $R$  (definiți ca în tabelul 5.8.). Urma lui  $R_1(\alpha)$  sau  $R_1(\beta)$  corespunde la numărul de electroni de un anumit spin (5 electroni cu spin  $\alpha$  și 5 cu spin  $\beta$ ). Similar urma lui  $R_2(\alpha)$  sau  $R_2(\beta)$  corespunde numărului de orbitale neocupate de spin  $\alpha$ , respectiv spin  $\beta$ . De asemenea, verificarea proprietăților proiectorilor acestor matrice este banală ( $R^2 = R$ ;  $R_1 R_2 = 0$ ;  $R_1 + R_2 = 1$ ).

Tabelul 5.21

Convergența rezultatelor în cazul moleculei de apă

Numărul iterației	Energia electronică	Convergența energiei	Convergența matricei de densitate
1	-84,848599	-1,714600	3,08065
2	-84,865265	-0,016666	0,34207
3	-84,866009	-0,000744	0,06080
4	-84,866105	-0,000096	0,02321
5	-84,866122	-0,000017	0,00907
Extrapolare	-84,866124 <sub>8</sub>	-0,000003	—
7	-84,866125 <sub>3</sub>	$5 \times 10^{-7}$	0,00161
8	-84,866125 <sub>5</sub>	$2 \times 10^{-7}$	0,00069
9	-84,866125 <sub>6</sub>	$3 \times 10^{-7}$	0,00030
10	-84,866125 <sub>6</sub>	$2 \times 10^{-7}$	0,00013
Extrapolare	-84,866125 <sub>6</sub>	0	—
11	-84,866125 <sub>6</sub>	0	0,00002

#### 5.4.4.2. Radicalul hidroxil

Radicalul hidroxil în forma sa neutră conține nouă electroni împărțiți în cinci electroni cu spinul  $\alpha$  și patru cu spinul  $\beta$ . Vom utiliza, de asemenea, geometria experimentală a radicalului OH ( $d_{OH} = 1,884$  u.a.), legătura OH fiind orientată în lungul axei  $z$ . Setul de bază STO 6-31 G conduce la următoarele funcții atomice :

$$\chi(\text{OH}) = 1s(\text{O})2s(\text{O})2p_x(\text{O})2p_y(\text{O})2p_z(\text{O})2s'(\text{O}) \\ 2p'_x(\text{O})2p'_y(\text{O})2p'_z(\text{O})1s(\text{H})1s'(\text{H})$$

În tabelul 5.23 sînt date orbitalele moleculare UHF obținute după atingerea convergenței în metoda SCF.

Observăm că spin-orbitalele moleculare  $\alpha$  și  $\beta$  nu au aceeași funcție spațială ca în rezultatele RHF, dar rămîn ortogonale prin partea lor de spin. Putem face următoarea caracterizare a orbitalelor moleculare :

- primul este orbitalul corpului atomic al oxigenului; se obține  $\varphi_1(\alpha) \simeq \varphi_1(\beta)$ ;
- orbitalele 2 și 3 sînt orbitalele de legătură și antilegătură  $\sigma(\text{OH})$ ;
- orbitalele 4 și 5 sînt ambele orbitale de legătură  $\pi(\text{OH})$  care conțin 3 electroni  $\pi$  ai radicalului; 2 de spin  $\alpha$  ( $\varphi_4(\alpha)$  și  $\varphi_5(\alpha)$ ) și 1 de spin  $\beta$  ( $\varphi_4(\beta)$ );
- Orbitalele rămase sînt neocupate.

## Ultima iterație în calculul moleculei de apă

## (11 — a) Matricea Hartree-Fock finală

— 20,501						
— 4,964	— 2,343					
— 0,018	— 0,078	— 0,339				
— 0,023	— 0,101	— 0,015	— 0,347			
0,0	0,0	0,0	0,0	— 0,397		
— 1,196	— 1,011	— 0,538	— 0,049	0,0	— 0,579	
— 1,196	— 1,011	0,087	— 0,533	0,0	— 0,393	— 0,579

## (11 — d) Coeficienții LCAO canonici (C) și valorile proprii corespunzătoare (ε)

— 20,504	— 1,276	— 0,621	— 0,459	— 0,398	0,597	0,729
— 0,997	— 0,222	0,0	— 0,096	0,0	0,121	0,0
— 0,016	0,838	0,0	0,534	0,0	— 0,882	0,0
— 0,002	0,079	0,482	— 0,476	0,0	— 0,454	0,780
— 0,003	0,103	— 0,374	— 0,614	0,0	— 0,586	— 0,605
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000	0,0	0,0
0,004	0,154	0,442	— 0,279	0,0	0,799	— 0,839
0,004	0,154	0,442	— 0,279	0,0	0,799	0,839

(11 — e) Matricea de densitate ( $D_1$ )

1,052						
— 0,221	0,987					
0,030	— 0,187	0,466				
0,039	— 0,242	0,120	0,528			
0,0	0,0	0,0	0,0	1,000		
— 0,011	— 0,020	0,358	0,022	0,0	0,297	
— 0,011	— 0,020	— 0,068	0,352	0,0	— 0,094	0,297

(11 — g) Proiectorii pe subspațiul ( $R_1$ ) și ( $R_2$ )

$$R_1(\alpha) = R_1(\beta) = \frac{1}{2} R_1(\alpha + \beta)$$

0,961						
0,0	0,993					
0,022	0,0	0,988				
0,0	0,0	0,0	1,000			
— 0,063	0,0	0,034	0,0	0,898		
0,0	— 0,085	0,0	0,0	0,007	0,007	
— 0,183	0,0	0,100	0,0	— 0,294	0,0	0,153

$$\text{tr}(R_1(\alpha)) = \text{tr}(R_1(\beta)) = 5$$

$$R_2(\alpha) = R_2(\beta) = \frac{1}{2} R_2(\alpha + \beta)$$

0,039						
0,0	0,007					
— 0,022	0,0	0,012				
0,0	0,0	0,0	0,0			
0,063	0,0	— 0,035	0,0	0,102		
0,0	0,085	0,0	0,0	0,0	0,993	
0,183	0,0	— 0,100	0,0	0,294	— 0,0	0,847

$$\text{tr}(R_2(\alpha)) = \text{tr}(R_2(\beta)) = 2$$

Tabelul 5.23

Primele orbitale moleculare pentru radicalul hidroxil obținute prin metoda UHF (după atingerea convergenței SCF) și orbitalele corespunzătoare obținute prin proiectare pe subspațiul RHF

Valorile proprii ( $\epsilon_\alpha$ ) și vectorii proprii ( $C_\alpha$ ) pentru operatorul Hartree-Fock corespunzător electronilor  $\alpha$  \*

-20,641	-1,380	-0,661	-0,641	-0,556	0,204	1,060	1,069
0,996	0,224	0,006	0,0	0,0	-0,006	0,003	0,0
0,002	-0,521	-0,154	0,0	0,0	0,010	-0,009	0,0
0,0	0,0	0,0	-0,489	-0,474	0,0	0,0	-0,655
0,0	0,0	0,0	0,489	-0,474	0,0	0,0	0,655
0,0	-0,009	0,549	0,0	0,0	0,295	-0,418	0,0
0,0	-0,506	-0,257	0,0	0,0	0,839	0,006	0,0
0,0	0,0	0,0	-0,322	-0,338	0,0	0,0	0,751
0,0	0,0	0,0	0,322	-0,338	0,0	0,0	-0,751
0,0	-0,006	0,326	0,0	0,0	0,592	-0,170	0,0
0,0	-0,137	0,284	0,0	0,0	-0,010	1,348	0,0
0,0	0,002	0,139	0,0	0,0	-1,524	-0,882	0,0

Valorile proprii ( $\epsilon_\beta$ ) și vectorii proprii ( $C_\beta$ ) pentru operatorul Hartree-Fock corespunzător electronilor  $\beta$

-20,600	-1,222	-0,610	-0,503	0,127	0,219	1,063	1,154
0,996	0,214	-0,008	0,0	0,0	0,006	-0,004	0,0
0,002	-0,482	0,177	0,0	0,0	-0,009	0,113	0,0
0,0	0,0	0,0	0,460	0,349	0,0	0,0	0,676
0,0	0,0	0,0	0,460	-0,349	0,0	0,0	0,676
0,0	-0,107	-0,508	0,0	0,0	-0,302	0,384	0,0
0,0	-0,492	0,321	0,0	0,0	-0,874	-0,004	0,0
0,0	0,0	0,0	0,354	0,464	0,0	0,0	-0,737
0,0	0,0	0,0	0,354	-0,464	0,0	0,0	-0,737
0,0	-0,005	-0,321	0,0	0,0	-0,623	0,259	0,0
0,0	-0,187	-0,297	0,0	0,0	0,007	-1,360	0,0
0,0	-0,001	-0,175	0,0	0,0	1,543	0,845	0,0

Orbitalele moleculare obținute prin proiectarea în subspațiul RHF

Orbitale dublu ocupate ( $\alpha + \beta$ )			Orbitalul simplu ocupat ( $\alpha$ )		Orbitale virtuale		
-1,004	0,0	-0,173	-0,009	0,0	0,007	0,008	0,0
0,0	0,0	0,479	0,223	0,0	-0,285	-1,123	0,0
0,0	-0,467	0,0	0,0	-0,489	0,0	0,0	-0,671
0,0	-0,467	0,0	0,0	0,489	0,0	0,0	-0,671
0,0	0,0	-0,289	0,454	0,0	-0,632	0,517	0,0
0,003	0,0	0,562	0,132	0,0	-0,405	1,213	0,0
0,0	-0,346	0,0	0,0	-0,322	0,0	0,0	0,741
0,0	-0,346	0,0	0,0	0,322	0,0	0,0	0,741
0,0	0,0	-0,182	0,273	0,0	-0,298	-0,658	0,0
0,0	0,0	-0,008	0,323	0,0	0,664	0,423	0,0
0,0	0,0	-0,113	0,110	0,0	0,674	-0,477	0,0

Să transformăm acum acest set dublu de orbitale moleculare prin proiectare în subspațiul RHF (vezi paragraful 5.3.2). În tabelul 5.24 este prezentată evoluția numărului de ocupare. Prima coloană se referă la funcțiile UHF pentru care numărul de ocupare este zero sau unu. Sint

Tabelul 5.24

Variația numărului de ocupare la trecerea de la metoda UHF la metoda RHF

Metoda pentru strat-deschis :	UHF		NO din UIIF $V'U = C^{RHF}$	RHF	
Setul de orbitale canonice :	$C^{UHF}(\alpha) \neq C^{UHF}(\beta)$		$C^{RHF}$	$C^{RHF}$	
Numărul de ocupare :	$\eta_\alpha$	$\eta_\beta$	$\eta_{\alpha+\beta}$	$\eta_{\alpha+\beta}$ rotunjit	
<hr/>					
Orbitalul :	1	1,0	1,0	2,00000	2,0
	2	1,0	1,0	1,99978	2,0
	3	1,0	1,0	1,99975	2,0
	4	1,0	1,0	1,99833	2,0
	5	1,0	0,0	1,00000	1,0
	6	0,0	0,0	0,00167	0,0
	7	0,0	0,0	0,00025	0,0
	8	0,0	0,0	0,00022	0,0
	9	0,0	0,0	0,0	0,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0
	11	0,0	0,0	0,0	0,0
Numărul de electroni :	5	+	4	9,00000	9,0
$\langle E_t \rangle$ (u.a.)	- 75,36239		- 75,36239	- 75,36102	
$S$	0,502		0,502	0,500	
$\langle S^2 \rangle$	0,754		0,754	0,750	

ate, de asemenea, valorile medii pentru  $S$  și  $\langle S^2 \rangle$ , care arată că funcția de undă UHF nu este o stare de spin pură, dar nici prea departe de aceasta.

Transformarea în orbitale naturale modifică numerele de ocupare și ele nu vor mai fi numere întregi. Valoarea medie a oricărei observabile nu este afectată de transformare.

Dacă rotunjim numerele de ocupare NO la cel mai apropiat întreg (această operație trebuie să păstreze numărul total de electroni) energia crește foarte puțin. Cu toate acestea, funcția de undă devine acum o stare de spin pură, după cum arată  $S$  și  $\langle S^2 \rangle$ . În tabelul 5.23 sint date și orbitalele moleculare de tip RHF și se observă că ele rămân intrutotul similare cu orbitalele UHF corespunzătoare.

## Bibliografie

1. P. O. Löwdin, *Adv. Phys.*, **5**, 1 (1956).
2. F. R. Burden, R. M. Wilson, *Adv. Phys.*, **21** (94), 825 (1972).
3. I. Shavitt, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **36**, 550 (1962).
4. E. Steiner, S. Sykes, *Mol. Phys.*, **23**, 643 (1972).
5. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A200**, 542 (1950).

6. H. Preuss, *Z. Naturf.*, **11**, 823 (1956); J. L. Withen, L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3165 (1965).
7. M. Roche, J. C. Simon, *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 165 (1972).
8. A. A. Frost, in *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 3, Plenum Press, New York, 1977.
9. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).
10. T. H. Dunning Jr., J. P. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 3, Plenum Press, New York, 1977.
11. G. Page, G. Ludwig, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5626 (1972).
12. J. A. Pople și colab., *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969); **52**, 2769 (1970); **53**, 932 (1970); **54**, 7241 (1971); *Mol. Phys.*, **27**, 209 (1974); *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 139 (1980).
13. B. Roos, P. Siegbahn, *Theoret. Chim. Acta*, **17**, 199, 209 (1969).
14. A. Veillard, J. Demuyck, in *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaeffer III), Vol. 4, Plenum Press, New York, 1977.
15. G. Maroulis, Ph. D. Thesis, UCL, 1981; G. Maroulis, M. Sana, G. Leroy, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 43 (1981).
16. W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2769 (1970).
17. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1293 (1965); T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
18. S. Huzinaga, C. Arnau, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2224 (1970).
19. T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**, 716 (1971).
20. P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
21. L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931); J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **37**, 481 (1931).
22. K. R. Roby, *Mol. Phys.*, **28**, 1441 (1974).
23. V. R. Saunders, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 347.
24. F. Oberheittinger, L. Baddii, *Tables of Laplace Transform*, Springer-Verlag, 1973.
25. H. S. Wall (Ed.), *Analytic Theory of Continuous Fractions*, Wiley, 1948, pp. 15, 350, 356; A. N. Khovanskii, *The Application of Continued Fractions and Their Generalizations to Problems in Approximation Theory* (Traducere de P. Wynn), Noordhoff, 1963, pp. 2, 144; P. J. Davis, in *Handbook of Mathematical Functions* (Eds. M. Abramowitz, I. A. Stegun), Dover, 1964, p. 263.
26. I. Shavitt, *Methods in Computational Physics*, Vol. 2, Academic Press, 1963, p. 1; V. R. Saunders, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, Series C, Reidel, 1975, p. 366.
27. G. Szegő, *Orthogonal Polynomials*, American Mathematics Society, New York, 1959; H. F. King, M. Dupuis, *J. Comp. Phys.*, **21**, 144 (1976).
28. M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *J. Chem. Phys.*, **65**, 111 (1965).
29. M. Dupuis, J. Rys, H. F. King, *HONDO*, QCPE, no. 338, 1976.
30. H. F. King, M. Dupuis, *J. Comp. Phys.*, **21**, 144 (1976).
31. W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, *GAUSSIAN-70*, QCPE, no. 236, 1970.
32. M. Yoshimine, IBM Corp. Technical Report RJ 555, 1973; G. H. F. Diercksen, *Theoret. Chim. Acta*, **33**, 1 (1974); B. Roos, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 251.
33. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951), **32**, 179 (1960); A. Veillard, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 201.
34. J. A. Pople, R. K. Nesbet, *Chem. Phys. Lett.*, **22**, 571 (1954).
35. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960); R. McWeeny, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 505.
36. P. O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
37. H. Fukutome, *Prog. Theoret. Phys.*, **47**, 1156 (1972); T. Takabe, H. Fukutome, *Prog. Theoret. Phys.*, **56**, 689 (1976).
38. R. McWeeny, *Proc. R. Soc. London*, **A235**, 496 (1956); *Rev. Phys.*, **32**, 335 (1960); A. Veillard, in *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, pp. 226–233; P. de Mongolfier, A. Hoareau, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2477 (1976).



- 39. R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **65**, 265 (1976).
- 40. I. H. Hillier, V. R. Saunders, *Internat. J. Quantum Chem.*, **4**, 503 (1970); *Proc. R. Soc. London*, **A320**, 161 (1970); *Internat. J. Quantum Chem.*, **7**, 699 (1973).
- 41. C. C. J. Roothaan, P. S. Bagus, in *Methods in Computational Physics* (Eds. B. Alder, S. Fernbach, M. Rotenberg), Vol. 2, Academic Press, 1963, p. 47.
- 42. H. F. King, R. E. Stanton, H. Kim, R. E. Wyatt, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1906 (1967).
- 43. C. E. Edminton, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
- 44. W. von Niessen, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4249 (1972); *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 9 (1972).
- 45. S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 296, 300 (1960); S. F. Boys, in *Quantum Theory in Atoms, Molecules and Solid State* (Ed. P. O. Löwdin), Academic Press, 1966, p. 253.
- 46. V. Magnasco, A. Perico, *J. Chem. Phys.*, **48**, 800 (1968).
- 47. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5001 (1970).
- 48. R. McWeeny, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 335 (1960).
- 49. B. Roos, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 251.
- 50. P. Swannstrom, F. Hegelund, *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics* (Eds. G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe, A. Veillard), Reidel, 1975, p. 299.
- 51. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **54**, 724 (1971).

# Unele aplicații ale chimiei cuantice: de la calcule la concepte

## 6.1. Analiza configurațională și conformațională

### 6.1.1. Conceptul structurii de echilibru

În capitolul anterior am văzut în ce mod putem realiza un calcul pentru o moleculă. S-a arătat că pentru o configurație, cu alte cuvinte pentru un aranjament dat al nucleelor constituente, funcția de undă și energia corespunzătoare pot fi obținute, în aproximația Born-Oppenheimer, prin rezolvarea ecuațiilor Hartree-Fock, sau approximate în cadrul metodei LCAO, urmată sau nu de un calcul CI. În felul acesta energia este funcție de metoda utilizată, de setul de bază ales (prin intermediul parametrilor neliniari  $\{\zeta\}$ ) și de câțiva parametri moleculari interni  $\{R\}$ , care definesc geometria sistemului.

Cînd am ales o metodă și un set de bază (adică  $\{\zeta\}$  sînt fixați) rămîn ca variabile doar parametrii interni. Acest set de  $3N-6$  componente ( $3N-5$  pentru moleculele liniare) definește configurațiile și generează o hipersuprafață de energie într-un spațiu  $3N-6$  dimensional. Hipersuprafața continuă ne va oferi informații nu numai asupra tuturor aranjamentelor posibile dar și asupra mișcărilor posibile ale nucleelor în „peisajul molecular”. Pe hipersuprafață pot exista văi line, prăpăstii abrupte sau munți insurmontabili. Toate acestea restrîng realitatea moleculară la cîteva regiuni bine definite corespunzătoare cîtorva realități chimice. Este un adevăr incontestabil că o analiză detaliată a unor astfel de hipersuprafețe este foarte dificilă. În acest capitol nu intenționăm să dezvoltăm această analiză deoarece cea de a treia parte a cărții va fi dedicată acestui subiect; totuși pentru a putea ajunge la cîteva concepte importante trebuie să ne familiarizăm cu hipersuprafața și cu relațiile ei cu molecula.

Din motive mecanice, este clar că situația cea mai convenabilă, din punct de vedere energetic, pentru un sistem molecular va fi fundul unei gropi; cu toate acestea nu trebuie să uităm faptul că hipersuprafața descrie energia potențială a nucleelor și că energia totală a moleculei este ceva mai mare, deoarece trebuie aplicate cîteva corecții (cum ar fi ZPE, termică etc.) pentru a obține valoarea unei „observabile”. Din punct de vedere matematic, admițînd că dispunem de o funcție analitică, care să descrie hipersuprafața, cea mai probabilă configurație a sistemului va fi un punct pe această suprafață, corespunzător valorii zero pentru oricare

din derivatele de ordinul întâi și a unor valori pozitive pentru derivatele de ordinul doi în raport cu toate variabilele spațiale. Un astfel de punct va reprezenta o structură de echilibru.

Pe o astfel de suprafață accidentată există multe puncte care corespund acestei situații și vor apărea multe minime corespunzătoare unor aranjamente stabile ale nucleelor. De aceea va trebui să găsim un *minim absolut* corespunzător celui mai stabil aranjament și celelalte *minime relative* care corespund altor aranjamente posibile (izomeri, conformeri, produși de reacție, complecși etc.). Aceste minime relative sînt corelate cu minimul absolut, pe care îl luăm ca referință, prin diferite tipuri de *procese chimice*, urmînd o *cale de reacție*. Aceasta este definită ca drumul de cea mai joasă energie de pe suprafață, care unește minimele de interes, trecînd printr-o *stare de tranziție* care este un maxim pe suprafață în lungul căii de reacție. Astfel, calea de reacție poate fi discutată în raport cu mișcarea nucleelor corespunzătoare unei evoluții concertate a parametrilor moleculari interni, evoluție ce descrie *coordonata de reacție*. Maximul local de energie în lungul coordonatei de reacție (adică energia stării de tranziție) este separat de minime printr-o barieră energetică, denumită în mod curent barieră de activare a procesului. Acestei stări de tranziție îi corespund cîteva proprietăți matematice cum ar fi: derivatele sale de ordinul întâi sînt nule, iar cele de ordinul doi sînt pozitive, cu excepția valorii corespunzătoare maximului în lungul coordonatei de reacție. În acest capitol, problemele care apar din analiza unor astfel de puncte particulare sînt întrucîtva trecute cu vederea deoarece ele vor fi studiate explicit în cea de a treia parte.

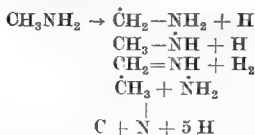
Putem clarifica afirmațiile făcute prin prezentarea unor exemple, plecînd de la o formulă chimică de tipul  $C_4H_8$  sau  $CH_5N$ :

a) Pentru  $C_4H_8$  există cam 30 variabile care definesc hipersuprafața. Chimii știu că acestei formule îi corespund multe molecule: astfel ne putem gîndi la 1-butenă; *cis* 2-butenă, *trans* 2-butenă, 2-metil-propenă, ciclobutan și metil ciclopropan.

Toate aceste molecule, deși diferite, se găsesc pe aceeași hipersuprafață, corespund unor minime aflate în diferite porțiuni ale suprafeței și sînt cunoscute ca izomeri. Una dintre ele este cea mai stabilă; dintre celelalte, unele au energii cu cîteva kilocalorii per mol mai mult iar altele cu mai mult de  $20 \text{ kcal mol}^{-1}$ , depinzînd de energiile de izomerizare. În plus, 1-butenă, de exemplu, deși corespunde la o moleculă mică, prezintă pe suprafață mai multe minime, corespunzătoare diferiților „conformeri”. Unul dintre aceștia este cel mai stabil și este corelat cu ceilalți prin rotații în jurul legăturii C-Ca grupării metil și vinil, trecînd peste bariere rotaționale în lungul căii de rotație.

b) Pentru  $CH_5N$ , corespunzînd metilaminei, există mai multe minime absolute, deoarece, datorită simetriei, unii conformeri vor avea aceeași energie. În acest caz este posibilă rotația grupării metil în jurul legăturii CN, conducînd la o barieră de rotație, dar și o inversie a grupării amino peste o barieră de inversie conducînd după rotație la un minim echivalent. Este de la sine înțeles că rotația și inversia sînt două procese chimice cu totul diferite implicînd coordonate de reacție și energii diferite pe aceeași suprafață. Și mai mult, pot fi găsite multe alte minime pe marginea acestei

hipersuprafețe. Orice reacție chimică, plecând de la, sau conducând la metilamină poate fi analizată pe aceeași hipersuprafață. Pentru exemplul dat vom putea considera reacțiile :



fiecare conducând la o energie de reacție, la o cale de reacție în lungul citorva coordonate, care intersectează sau nu câteva bariere de activare. Întrucât aceste aspecte sînt legate de reactivitatea chimică, le vom trata în capitolele următoare și vom continua acest capitol cu considerații practice privind stabilirea structurii de echilibru și analiza conformațională. În aplicațiile numerice vom folosi întotdeauna, ca exemplu, metilamina.

### 6.1.2. Stabilirea structurii de echilibru

În general, cînd un chimist caută o structură de echilibru se fixează asupra acelor izomeri sau chiar conformeri care pot prezenta interes. În acest caz el trebuie să propună o structură inițială și să calculeze punctul de pe hipersuprafață corespunzător acestei structuri. Cum intuiția sa chimică este de cele mai multe ori suficient de bună, structura de echilibru nu va fi prea depărtată de structura propusă și această structură poate fi ușor obținută deoarece ne aflăm într-o regiune quadratică a hipersuprafeței.

Mai întîi va trebui să construim o geometrie moleculară. Parametrii inițiali vor fi găsiți în tabelele de distanțe interatomice [1] dacă se cunoaște structura stabilită experimental, sau ne vom referi la o geometrie standard [2]. Apoi va trebui să transformăm parametri interni în coordonate carteziene. În acest scop există multe programe în catalogul QCPE [3], dar în mod curent este utilizată tehnica matricei  $Z$  propusă de Pople și coautorii [4]. În această tehnică cele  $3N$  coordonate carteziene sînt reduse la  $3N-6$  variabile printr-o alegere adecvată a axelor carteziene. O alegere uzuală este :

Primul atom de origine :  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$

Al doilea atom în lungul

axei  $z$  :  $x_2 = y_2 = 0$

Al treilea atom în planul  $xz$  :  $y_3 = 0$

În general originea este un atom, dar poate fi și un punct ales datorită unei simetrii locale, în care caz vom numi acest punct, *atom fictiv*. Uneori atomii fictivi pot fi introduși pentru a fixa unui parametru de interes cum ar fi, de exemplu, unghiul de elevație al unui atom în raport cu un plan. În acest caz numărul parametrilor interni poate crește artificial. Acești parametri artificiali pot fi fixați de la început deoarece ei nu sînt de interes chimic.

Optimizarea structurii necesită 3N—6 parametri : mai mulți parametri introduc parametrul de optimizare inutili și dependențe liniare care pot încetini procesul, în timp ce mai puțini parametri corespund la o optimizare limitată, care nu va conduce la o structură de echilibru, ci la un punct de pe hipersuprafață optimizat în anumite condiții restrictive (acesta este cazul în optimizarea unei căi de reacție).

În tabelul 6.1 este prezentată ca exemplu molecula de metilamină utilizând tehnica matricei Z pe o geometrie standard.

Tabelul 6.1

Matricea Z pentru o geometrie standard a metilaminei

Lungimea legăturii		Unghiul de legătură		Unghiul diedru		
C						
N	CN	1,47				
D <sub>1</sub>	ND <sub>1</sub>	1,00	CND <sub>1</sub>	126,00		
D <sub>2</sub>	ND <sub>2</sub>	1,00	D <sub>1</sub> ND <sub>2</sub>	90,00	CND <sub>2</sub> ; D <sub>1</sub> ND <sub>2</sub>	0,0
H <sub>1</sub>	CH <sub>1</sub>	1,09	NCH <sub>1</sub>	109,47	H <sub>1</sub> CN; D <sub>2</sub> NC	0,0
H <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	1,09	NCH <sub>2</sub>	109,47	H <sub>2</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	120,0
H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1,09	NCH <sub>3</sub>	109,47	H <sub>3</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	240,0
H <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>	1,01	D <sub>1</sub> NH <sub>4</sub>	54,735	H <sub>4</sub> ND <sub>1</sub> ; D <sub>2</sub> ND <sub>1</sub>	90,0
H <sub>5</sub>	NH <sub>5</sub>	1,01	D <sub>1</sub> NH <sub>5</sub>	54,735	H <sub>5</sub> ND <sub>1</sub> ; D <sub>2</sub> ND <sub>1</sub>	270,0

Parametrul de optimizare (— —).

În prima coloană sînt date distanțele de legătură, în cea ce a doua unghiurile de legătură, iar în ultima unghiurile diedre dintre planurile definite de legături. În figura 6.1 este reprezentată, mai explicit, configurația corespunzătoare.

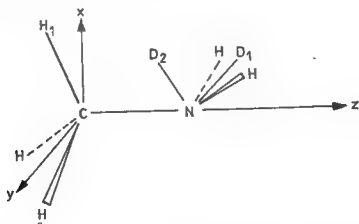


Fig. 6.1.—Configurația metilaminei.

Deoarece mai târziu vom discuta rotația grupării metil și inversia grupării amino, în această configurație s-au introdus doi atomi fictivi pentru a defini unghiul de elevație al grupării amino în raport cu legătura CN.

Cu aceste date putem începe procesul de stabilire a structurii de echilibru utilizând tehnica gradientului sau a forței. Această metodă se bazează pe faptul că pentru o structură de echilibru derivată de ordinul întâi a hipersuprafeței de potențial se anulează sau, în termeni mai fizici, deoarece gradientul unui potențial este o forță, structura de echilibru va fi aceea pentru care forțele reziduale care acționează asupra nucleelor sînt nule. Plecînd de la o structură inițială propusă, se poate calcula energia și derivata sa.

Gradientul va tinde către un minim și putem modifica structura inițială propusă deplasîndu-ne în direcția forței cu un anumit pas. Repetînd operația, vom atinge după cîțiva pași convergența și deci minimul

*Tabelul 6.2*

Forțele calculate pentru metilamină folosind un set de bază STO-31 și 3N-6 parametri semnificativi (u.a.)

Energie totală : - 94,0299759					
CN	0,08704				
		CND <sub>1</sub>	-0,02860		
CH <sub>1</sub>	0,03133	NCH <sub>1</sub>	0,10733	H <sub>1</sub> CN; D <sub>2</sub> CN	0,0
CH <sub>2</sub>	-0,01270	NCH <sub>2</sub>	0,01541	H <sub>2</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	-0,60883
CH <sub>3</sub>	-0,01270	NCH <sub>3</sub>	0,01541	H <sub>3</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	-0,60883
NH <sub>4</sub>	0,16006	D <sub>1</sub> NH <sub>4</sub>	-0,05090		
NH <sub>5</sub>	0,16006	D <sub>1</sub> NH <sub>5</sub>	-0,05090		

local. O descriere mai detaliată a acestei metode va fi dată în cea de a treia parte a cărții, iar pentru moment această tehnică este ilustrată, pe metilamină, în tabelul 6.2 unde sînt date forțele calculate pentru structura inițial aleasă, folosind 3N-6 parametri de interes.

Valorile finale obținute la nivelul STO-3G sînt prezentate în tabelul 6.3. Rezultatele optimizate sînt obținute cu o toleranță în energie de aproximativ 1,8 kcal mol<sup>-1</sup> și relevă comportarea parametrilor interni (adică în raport numai cu planul de simetrie).

*Tabelul 6.3*

Rezultatele optimizării finale pentru CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>

Matricea Z (angstromi și grade)					
CN	1,4855				
ND <sub>1</sub>		180-α	119,08		
ND <sub>2</sub>					
CH <sub>1</sub>	1,0931	NCH <sub>1</sub>	113,74	θ	0,0
CH <sub>2</sub>	1,0888	NCH <sub>2</sub>	109,14	H <sub>2</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	120,93
CH <sub>3</sub>	1,0888	NCH <sub>3</sub>	109,14	H <sub>3</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	239,07
NH <sub>4</sub>	1,0333	D <sub>1</sub> NH <sub>4</sub>	52,20		
NH <sub>5</sub>	1,0333	D <sub>1</sub> NH <sub>5</sub>	52,20		
Energia STO - 3G; - 94,0328587 (u.a.)					
Forțe (u.a.)					
CN	-0,00007				
		180-α	-0,00007		
				θ	0,0
CH <sub>1</sub>	0,00030	NCH <sub>1</sub>	-0,00058	H <sub>2</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	0,00125
CH <sub>2</sub>	-0,00051	NCH <sub>2</sub>	-0,00005	H <sub>3</sub> CN; H <sub>1</sub> CN	-0,00125
CH <sub>3</sub>	-0,00051	NCH <sub>3</sub>	-0,00005		
NH <sub>4</sub>	0,00050	DNH <sub>4</sub>	0,00001		
NH <sub>5</sub>	0,00050	DNH <sub>5</sub>	0,00001		

### 6.1.3. O analiză conformațională

Acum să studiem comportarea moleculei de metilamină. Se poate roti ușor gruparea metil? Este posibilă inversarea grupării amino? Pentru a răspunde la aceste întrebări va trebui explorată hipersuprafața în apropierea structurii de echilibru.

Intrucât tehnica forței pare foarte oportună, o vom utiliza în optimizarea structurilor în apropierea echilibrului, dar vor trebui introduse unele condiții restrictive, pentru a evita întoarcerea iremediabilă la structura inițială. Pentru aceasta vom defini doi parametri: unghiul de elevație  $\alpha$  al grupării amină, și unghiul de rotație  $\theta$  al grupării metil. Geometria optimizată relevă faptul că gruparea metil se abate foarte puțin de la simetria corespunzătoare unei axe de gradul al treilea. Cum această abatere este nesemnificativă, în cele ce urmează vom considera că după o rotație de  $120^\circ$  vom obține o structură identică cu cea optimizată. În tabelul 6.4 sint date câteva valori relative ale energiei pentru puncte complet optimizate ale hipersuprafeței prezentate în figura 6.2.

Tabelul 6.4  
Energii relative ale procesului de rotație-inversie pentru metilamină ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )

$\theta \backslash \alpha$	0	30	60	90	120
60	0	1,25	2,79	1,25	0,0
30	5,98	6,82	7,67	6,82	5,98
0	10,47	10,47	10,47	10,47	10,47

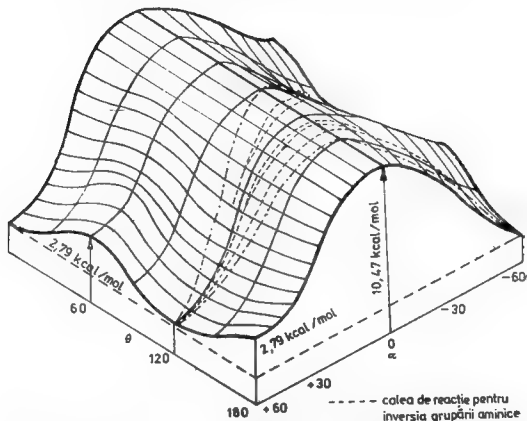


Fig. 6.2. — Hipersuprafața de energie pentru rotația și inversia în metilamină.

Analiza acestor date arată că rotația necesită aproximativ 2,79 kcal mol<sup>-1</sup> pentru a traversa bariera în timp ce inversia necesită 10,47 kcal mol<sup>-1</sup>. În structura sa plană metilamina se rotește liber fără energie de activare. Aceste calcule pot fi rafinate puțin, de exemplu, permițând unghiului  $\alpha$  să se relaxeze când  $\theta$  se schimbă. În general, la fel ca și în exemplul nostru,  $\alpha$  se schimbă cu mai puțin de 1° și bariera complet optimizată devine 2,77 kcal mol<sup>-1</sup> în loc de 2,79 kcal mol<sup>-1</sup>.

În timpul rotației, geometria nu se schimbă semnificativ, dar legătura CN și unghiurile se modifică lin când se trece de la o valoare la alta. Situația este puțin diferită pentru inversie. Deoarece în structura plană a grupării amină, hibridizarea atomului de azot este de tip sp<sup>2</sup>, lungimea legăturii CN se micșorează cu aproximativ 0,035 Å, unghiul HNH crește la 120,9°, în timp ce lungimea legăturii NH se micșorează cu 0,025 Å.

Aceste variații dovedesc reorganizări electronice importante, necesitând comentarii și critici în plus privind exactitatea rezultatelor noastre.

### 6.1.4. Compararea cu experimentul

Când comparăm rezultatele teoretice cu valorile experimentale trebuie avut în vedere că unele diferențe pot apărea datorită calculelor aproximative. De aceea este necesară o verificare a exactității rezultatelor teoretice.

#### 6.1.4.1. Structura de echilibru

Deși setul de bază este demultiplicat și conduce la structuri foarte bune, dimensiunea sa mică poate induce o conformație absolută falsă, datorită faptului că unele orientări completează setul de bază limitat mai bine decât le-ar completa altele. O extindere a setului de bază la unul mai mare ar releva acest fapt.

#### 6.1.4.2. Rezultatele energetice

Originea erorilor constă în două aproximații: prima se referă la limitarea setului de bază, ceea ce conduce la o eroare de bază, cea de a doua eroarea de corelație datorată aproximației Hartree-Fock. Deoarece în principal ne interesează diferențele dintre energii, în anumite condiții poate să apară o anulare a erorilor. Se admite că la conservarea numărului și naturii perechilor de electroni eroarea de corelație rămâne constantă. Acest lucru se întâmplă în cazul rotației grupării metil, astfel că barierele de rotație vor fi corect calculate. În cazul inversiei, schimbarea stării de hibridizare a atomului de azot, conducând la reorganizări electronice importante, va introduce erori care nu mai pot fi neglijate. Geometria structurii plane relevă clar acest fapt, astfel că pentru obținerea unor rezultate bune trebuie să fie introdusă corelația.

Cele arătate mai sus aduc o critică exactității suprafeței de energie potențială, dar pentru a compara rezultatele teoretice cu valorile experi-



mentale, trebuie să adăugăm energia de nul, ZPE, și corecțiile termice. Se admite că acestea sînt constante cînd facem o comparație între barierele energetice și valorile experimentale.

Aceasta nu este în mod necesar adevărat deoarece, de exemplu, structura plană descrie o stare de tranziție care a pierdut un grad de vibrație devenit imaginar. Astfel, datorită diferitelor surse de erori care pot să apară, la calcularea energiilor de inversie trebuie acordată o atenție deosebită. Pentru barierele de rotație rezultatele sînt de cele mai multe ori încurajatoare, sugerînd că erorile se anulează în lungul rotației grupărilor. În plus, rezultatele obținute fără o optimizare completă și utilizînd geometrii standard sînt în mod obișnuit destul de bune pentru a putea fi comparate cu valorile experimentale [5].

## 6.2. Structura electronică a moleculelor

Acest paragraf este dedicat unei descrieri statice a structurii electronice a moleculelor. Subiectul este evident corelat cu problema legăturii chimice, discutată din punctul de vedere al teoriei lojelor în cîteva paragrafe din Partea I. Nu vom studia explicit natura legăturii chimice deoarece acest subiect este analizat în profunzime în multe articole și cărți bine cunoscute [6–8].

Scopul principal al acestui paragraf este acela de a arăta că metoda orbitalelor localizate nu numai că dă un suport teoriei electronice clasice a legăturii chimice, dar permite o generalizare a teoriei lojelor la moleculele mari. Vom descrie mai întîi, pe scurt, teoria lui Linnett asupra structurii electronice a moleculelor bazată pe regula cuartetului dublu.

### 6.2.1. Teoria lui Linnett

În teoria valenței a lui Lewis, legăturile covalente dintre atomi sînt formate prin punerea în comun a perechilor de electroni. Această împerechere a electronilor care conduce la octeți stabili era considerată ca forța conducătoare în formarea legăturii. În structurile moleculare ale lui Lewis, electronii participanți sînt reprezentați prin puncte între atomii legați. Și mai mult, după descoperirea spinului, electronii împerechiați erau recunoscuți ca avînd spinii opuși. Astfel, de exemplu, structura electronică a moleculei de metan poate fi reprezentată prin formule de tipul :



ultima fiind reprezentarea modernă folosită de obicei de chimiști. Completată de către teoria rezonanței [6, 9], teoria electronică a lui Lewis privind legătura chimică s-a bucurat de un succes deosebit oferînd o descriere statică a pozițiilor medii ale perechilor de electroni în cele mai multe sisteme de tip strat-închis. În acest paragraf vom arăta că teoria lui Lin-

nett [7] oferă o descriere mai detaliată a structurilor electronice, în particular în cazul sistemelor de tip strat-deschis. Această teorie se bazează pe conceptul de corelație a sarcinii și spinului electronilor, care este evidentă având în vedere interacțiile Coulomb și Pauli dintre particule de aceeași sarcină și același spin. Mai explicit, electronii care au același spin tind să se evite unul pe celălalt mai mult decât electronii cu spini opuși, care se influențează numai în virtutea sarcinii lor negative. Aceasta este o justificare calitativă a conceptului de pereche electronică care stă la baza teoriei moderne a valenței.

În continuare vom rezuma principalele rezultate ale teoriei lui Linnett. Să considerăm mai întâi un ansamblu de particule neîncărcate având spini care sînt dispuși pe un cerc. Calculele explicite arată că este satisfăcător să se considere două seturi de particule în conformitate cu spinul lor. Cea mai probabilă dispunere a particulelor este aceea în care particulele fiecărui set sînt cît mai depărtate posibil unele de altele. Dacă cele două seturi conțin același număr de particule, cea mai probabilă configurație este aceea în care particulele sînt împerecheate. Dacă cele două seturi conțin numere diferite de particule, atunci probabilitatea nu depinde de dispunerea mutuală a celor două seturi. Pentru electronii (particule încărcate negativ) cu același spin efectele corelației sarcinii se vor adăuga evident efectelor corelației spinilor, dar pentru electronii cu spini opuși efectele corelației sarcinii vor opera în sens opus efectelor corelației spinilor. Astfel în sistemele strat-închis, corelația sarcinii tinde să reducă probabilitatea formării de perechi. În scopul utilizării pentru atomi, teoria lui Linnett trebuie să fie generalizată pentru trei dimensiuni. În acest caz va trebui să căutăm cea mai probabilă dispunere a electronilor pe o sferă. Pentru atomii care au un strat de valență  $L$ , numărul maxim de electroni cu un anumit spin va fi patru. Presupunind că electronii sînt aproximativ echidistanți față de nucleu, este ușor de anticipat configurația cea mai probabilă a electronilor cu același spin :

Numărul electronilor	Cea mai probabilă configurație
2	liniară
3	triunghi echilateral
4	tetraedru

Aceste rezultate sugerează următorul aranjament al celor opt electroni din stratul exterior al neonului : patru electroni cu spinii paraleli vor fi dispuși în virfurile unui tetraedru regulat, iar ceilalți patru avînd spinii opuși celor din primul set vor avea un aranjament similar. Este de așteptat ca efectele de corelație dintre electronii fiecărui set să fie foarte puternice, în timp ce corelația dintre cele două seturi tetraedrice să fie relativ mică. Cea mai probabilă configurație a celor opt electroni, sugerată de aceste considerații este prezentată în figura 6.3 a. Anionul de fluor are aceeași structură electronică.

Astfel, teoria lui Linnett înlocuiește octetul lui Lewis corespunzător la patru perechi de electroni cu spini opuși, printr-un cuartet dublu corespunzător la două seturi de câte patru electroni avind același spin, în cadrul aceluiași set. Compararea celor două modele este prezentată în figura 6.3 b.

Structura electronică a moleculelor poate fi anticipată utilizând regula cuartetului dublu, care afirmă că fiecare corp atomic trebuie să fie înconjurat de două seturi a câte patru electroni slab corelați. Totuși trebuie subliniat că în anumite condiții cele două seturi pot fi contopite dacă aceasta conduce la o scădere a energiei potențiale a sistemului.

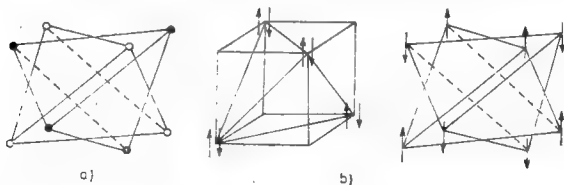


Fig. 6.3. — (a) Structura electronică a anionilor  $F^-$ ; (b) Comparație între modelele Linnett și Lewis pentru anionul  $F^-$ . Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

Metoda Linnett de a găsi structura electronică a unei molecule constă în localizarea electronilor de valență în jurul corpurilor atomice luind în considerare efectele de corelație a sarcinii și spinului și de scăderea energiei potențiale în regiunile situate între corpurile atomice. Ca o aplicație a acestei metode vom încerca să găsim structura electronică a acidului fluorhidric HF. În acest scop, să analizăm ce se întâmplă când un proton se apropie de un anion de fluor. Doi electroni de spin opus vor fi atrași în regiunea de joasă energie potențială situată între  $H^+$  și corpul atomic al fluorului. Altfel spus, două virfuri a două seturi tetraedrice vor coincide în această regiune, celelalte virfuri fiind totdeauna separate datorită repulsiilor coulombiene dintre electroni. Astfel, structura electronică a HF poate fi descrisă în felul următor:









Semnul ( $\times$ ) și cercul ( $\circ$ ) reprezintă electronii cu spinul  $\alpha$ , respectiv spinul  $\beta$ . Astfel, legătura HF este formată dintr-o pereche de electroni cu spini opuși împărțiți între cei doi atomi. Conform lui Linnett, aceasta este o pereche spațială reprezentată printr-o linie groasă deoarece cei doi electroni ocupă același orbital spațial (legătură). Celelalte perechi de electroni cu spini opuși (reprezențați prin linii subțiri) nu vor ocupa același orbital spațial. Prin urmare ele nu vor fi considerate ca adevărate perechi neparticipante în sens Lewis.

Astfel, în general, regula octetului va fi înlocuită prin regula cuartetului dublu, conform căreia fiecare corp atomic tinde să fie înconjurat de două seturi de câte patru electroni, dispuși în virfurile a două tetraedre care pot fi eventual contopite. Într-o moleculă, numărul de electroni de un anumit spin dat este, în general, mai mare ca patru și trebuie să utilizăm datele din tabelul 6.5, unde sînt prezentate cele mai stabile aranjamente pentru seturi de doi pînă la șapte electroni.

În cele ce urmează vom descrie cîteva rezultate caracteristice obținute prin utilizarea procedurii Linnett, considerînd numai compuși covalenți. În unele cazuri pot fi propuse mai multe structuri, alegerea celei mai probabile făcîndu-se, de cele mai multe ori, pe baza unor argumente empirice.

Tabelul 6.5

Cele mai probabile aranjamente pentru diferite numere de electroni

Număr	Aranjamente
2	
3	
4	
5	
6	
7	

În tabelul 6.6 sînt schematizate structurile electronice ale unor serii de sisteme diatomice. Informații suplimentare asupra acestor rezultate pot fi găsite în cartea lui Linnett [7], unde un loc special îl ocupă problema alegerii celei mai bune structuri.

Pentru a clarifica rezultatele prezentate în tabelul 6.6 vom examina un exemplu specific, acela al moleculei de fluor. Aceasta conține 14 elec-

Tabelul 6.6  
Structurile Linnett pentru compuși diatomici

Numărul electronilor de valență	Compus	Structura Linnett	Structura convențională
9	CN, N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup>	$\times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times$	$\times A \equiv B  $
10	N <sub>2</sub> , CN <sup>-</sup> , CO, NO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$\times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times$	$  A \equiv B  $
11	NO, O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	$\circ \times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times \circ$	$  \overset{\times}{A} \equiv \overset{\times}{B}  $
12	O <sub>2</sub> , NO <sup>-</sup>	$\circ \times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times \circ$	$  \overset{\times}{A} - \overset{\times}{B}  $
13	O <sub>2</sub>	$\circ \times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times \circ$	$  \overset{\times}{A} - \overset{\times}{B}  $
14	F <sub>2</sub>	$\circ \times A \begin{smallmatrix} \times O \\ \times O \\ \times O \end{smallmatrix} B \times \circ$	$  \overset{\times}{A} - \overset{\times}{B}  $

troni de valență, șapte avînd spinul  $\alpha$  ( $\uparrow$  sau  $\times$ ) și șapte spinul  $\beta$  ( $\downarrow$  sau  $\circ$ ). Cel mai probabil aranjament al fiecărui set este :



Virfurile ( $\times$  sau  $\circ$ ) coincid în regiunea de joasă energie potențială dintre corpurile celor doi atomi de fluor, electronii corespunzători formînd o pereche spațială. Celelalte virfuri ale celor două seturi nu coincid dar sînt dispuse într-un aranjament stelat. Astfel nu vor exista adevărate perechi de electroni neparticipanți în jurul celor două corpuri atomice. Obținem astfel, următoarele reprezentări ale structurii electronice F<sub>2</sub> :



În această moleculă este respectată regula cuartetului dublu.

În toți compuși prezentați în tabelul 6.6 (exceptînd pe aceia cu nouă electroni de valență), fiecare atom are un octet format din patru electroni cu un anumit spin și alți patru cu spin opus. Teoria lui Linnett este foarte folositoare pentru înțelegerea existenței, stabilității și chiar a reactivității compușilor diatomici. Această teorie poate fi ușor extinsă la speciile triatomice și tetraatomice dar nu și la sisteme mai mari, în care caz utilizarea ei devine, în general, foarte intuitivă, dar rezultatele la fel de ambigue ca și cele ale teoriei rezonanței.

## 6.2.2. Metoda orbitalelor localizate

### 6.2.2.1. O privire generală asupra metodei de localizare Boys

Este bine cunoscut faptul că orbitalele moleculare SCF obținute prin procedeul Hartree-Fock-Roothaan nu sînt unic definite. Orbitalele canonice care diagonalizează matricea Hartree-Fock sînt delocalizate pe întreg sistemul și sînt folositoare în particular cînd se studiază stările excitate și ionizate ale moleculelor. Este de obicei posibil ca printr-o transformare unitară adecvată să se localizeze aceste orbitale în anumite regiuni ale spațiului molecular, regiuni care corespund conceptelor clasice de corp atomic, legătură sau pereche neparticipantă. Astfel vom obține o descriere a structurii electronice care este foarte apropiată de cea uzuală și care este de un interes particular în descrierea legăturilor chimice în sistemele moleculare.

Trebuie subliniat că metodele localizate și delocalizate sînt complet echivalente deoarece conduc la aceleași funcții de undă și proprietăți moleculare.

După cum s-a arătat în capitolul 5, orbitalele moleculare localizate pot fi obținute utilizînd un criteriu al localizării spațiale propus de Boys [10], prin care o transformare unitară maximizează suma pătratelor distanțelor orbitale ale centrozilor față de o origine definită arbitrar a sistemului de coordonate molecular. Metoda Boys furnizează date privind forma orbitalelor moleculare localizate (LMO), poziția centroidului de sarcină a fiecărui LMO și dispersia în jurul acestui centroid.

Procedeul Boys ne permite relocizarea nu numai a orbitalelor moleculare dublu ocupate ale sistemelor strat-închis, ci și a orbitalelor simplu ocupate obținute prin metoda UHF [11]. În acest caz, centrozii de sarcină dau exact aceeași descriere a structurilor electronice ca și metoda Linnett. Astfel se poate sublinia că procedeul de localizare Boys reprezintă matematizarea teoriei calitative a lui Linnett. În acest fel poate fi înțeleasă corect semnificația simbolurilor Linnett ( $\times$  sau  $\circ$ ); putem admite că aceste simboluri nu reprezintă electroni localizați ci centrozii de sarcină ai orbitalelor localizate. Cu această interpretare teoria lui Linnett este în concordanță mai bună cu ideile mecanicii cuantice, ca de exemplu caracterul ondulatoriu al electronilor care împiedică localizarea lor. Metoda orbitalelor localizate ne permite să interpretăm, să justificăm și să generalizăm teoria lui Linnett. Figura 6.4 demonstrează echivalența perfectă dintre descrierea structurilor electronice cu ajutorul centrozilor de sarcină și cu ajutorul simbolurilor Linnett.

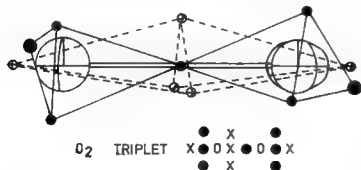












Fig. 6.4. — Structura electronică a  $O_2$  ( $^3\Sigma_g$ ). Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

Tabelul 6.7

Structura electronică a unor sisteme de strat-deschis. Reprodusă  
cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

Sistem	Numărul de $\alpha$	centroizi $\beta$	Structura electronică	Reprezentarea
Carbon ( $^3p$ )	3	1		
Carbon ( $^4s$ )	4	0		
Azot	4	1		
Oxigen	4	2		
Fluor	4	3		
CH (cuadruplet)	4	1		$\bullet\bullet\bullet\bullet\text{C}\times\text{H}$
$\text{B}_2$ (triplet)	4	2		$\times\times\bullet\bullet\text{B}\bullet\bullet\text{B}\times\times$
CN	5	4		$\bullet\bullet\bullet\bullet\text{C}\times\times\text{N}\times\times$
NO	6	5		$\times\times\bullet\bullet\text{N}\times\times\bullet\bullet\text{O}\times\times$
$\text{O}_2$ (triplet)	7	5		$\bullet\bullet\bullet\bullet\text{O}\times\times\text{O}\bullet\bullet$

*Sistemele strat-deschis*

Structurile electronice ale unei serii de atomi, radicali și diradicali sînt date în tabelul 6.7. Centrozii de sarcină ai orbitalelor corpului atomic care sînt localizați pe nuclee nu sînt indicați. Evident aranjamentul spațial al centrozilor de un spin dat ( $\alpha$  sau  $\beta$ ) depinde de numărul lor (vezi și tabelul 6.5), iar distanța dintre centrozii  $\alpha$  (sau  $\beta$ ), este mai mare decît distanța dintre centrozii care corespund la spin-orbitalele  $\alpha$ , respectiv  $\beta$ . Acest rezultat este o ilustrare a ideii de bază a teoriei Linnett, conform căreia corelația dintre electronii cu același spin este mai puternică decît corelația dintre electronii cu spinii opuși.

În atomul de oxigen, distribuția centrozilor nu indică existența perechilor spațiale. În sistemul CH, prezența a doi centrozii ( $\alpha$  și  $\beta$ ) lîngă H sugerează existența unei legături covalente între cei doi atomi. Structurile electronice ale CN, NO și O<sub>2</sub> sînt identice cu cele ale teoriei Linnett, dar pentru radicalul CN, acest autor propune o altă structură. În compușii diatomici homonucleari centrele celor două poliedre coincid cu centrul de greutate al sarcinilor negative ale sistemului, iar în moleculele diatomice heteronucleare centrele poliedrelor sînt separate și centrozii sînt atrași în apropierea celui mai pozitiv corp atomic.

În figurile 6.5, 6.6 și 6.7 sînt prezentate alte exemple de structuri electronice obținute prin metoda LMO pentru sisteme diatomice, iar în

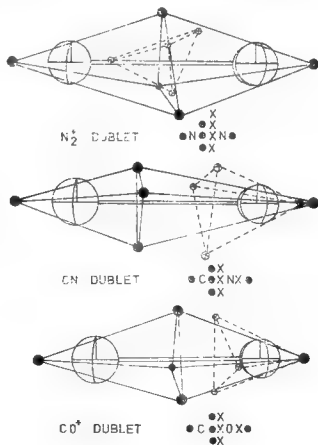


Fig. 6.5. — Structura electronică a unui sistem strat-deschis cu nouă electroni de valență. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.



Fig. 6.6. — Structura electronică a unui sistem de strat-deschis cu unsprezece electroni. Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

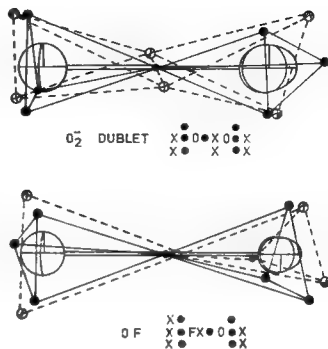
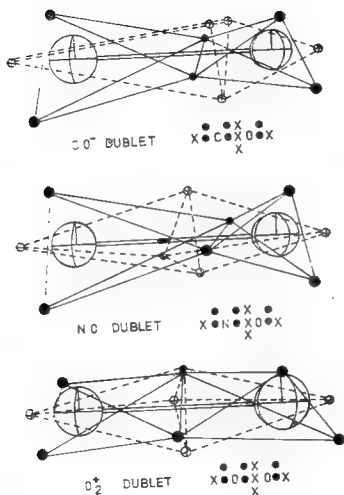


Fig. 6.7. — Structura electronică pentru O<sub>2</sub><sup>-</sup> și FO (treisprezece electroni de valență). Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars.

tabelul 6.8 se găsesc câteva exemple de compuși poliatomici de tip strat-deschis. Aceste rezultate reflectă posibilitatea folosirii generale a metodei LMO.

Tabelul 6.8

Structura electronică a unor sisteme poliatomice cu strat-deschis.  
Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

Sistem	Număr de centroizi $\alpha$	Număr de centroizi $\beta$	Notăția
HCO	6	5	$\text{H} \times \bullet \text{C} \times \bullet \text{O} \times \bullet$
CO <sub>2</sub>	8	7	$\bullet \text{O} \times \bullet \text{C} \times \bullet \text{O} \times \bullet$
NCO	8	7	$\times \bullet \text{N} \times \bullet \text{C} \times \bullet \text{O} \times \bullet$
NO <sub>2</sub>	9	8	$\bullet \text{O} \times \bullet \text{N} \times \bullet \text{O} \times \bullet$
ClO <sub>2</sub>	10	9	$\times \bullet \text{O} \times \bullet \text{Cl} \times \bullet \text{O} \times \bullet$
NO <sub>3</sub>	12	11	$\bullet \text{O} \times \bullet \text{N} \times \bullet \text{O} \times \bullet$ $\times \bullet \text{O} \times \bullet$





### Sistemele strat-închis

Pentru sistemele strat-închis, metodele RHF și UHF conduc la rezultate identice și orbitalele moleculare sînt dublu ocupate. Procedeeul localizării Boys ne indică în acest caz pozițiile centroizilor de sarcină asociați cu diferitele perechi de electroni ale sistemului.

De aceea nu mai este posibilă obținerea unor structuri electronice de tip Linnett; acestea vor fi de fapt structuri de tip Lewis, fiecare centroid corespunzînd la o pereche de electroni cu spinii opuși. În tabelele 6.9

Tabelul 6.9

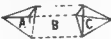





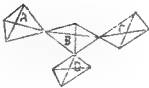
Structura electronică a speciilor diatomice cu strat-închis.  
Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

Moleculă	Electroni de valență	Centroizi	Structură	Notăție	Cazuri similare
C <sub>2</sub>	8	4		$ \text{C}=\text{C} $	CN <sup>+</sup>
N <sub>2</sub>	10	5		$ \text{N}\equiv\text{N} $	C <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , CN <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> , CO, HCN
HNO	12	6		$\text{H}-\text{N}=\text{O}$	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
O <sub>2</sub> <sup>2</sup>	14	7		$ \text{O}=\text{O} $	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

și 6.10 sînt prezentate structurile cîtorva molecule diatomice și a cîtorva sisteme poliatomice de tip strat-închis.

Tabelul 6.10

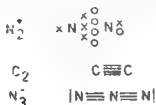
Structura electronică a speciilor poliatomice cu strat-închis.  
Reprodusă cu permisiunea C.N.R.S. Gauthier-Villars

Număr de corpuri atomice	Număr de centroizi	Structură	Notăție	Exemple
3	8	a) Caz simetric 	$ A \equiv B \equiv C $	$\text{NO}_2^+, \text{CO}_2, \text{N}_3^+, \text{CN}_2^{2-}$
		b) Caz asimetric 	$ A \equiv B - \bar{C} $	$\text{CNO}^-, \text{N}_2\text{O}, \text{NCO}^-$
3	9		$ \bar{B} = \bar{A} = \bar{C} $	$\text{NO}_2^-, \text{O}_3$
4	10		$ \bar{A} - \bar{B} - \bar{C} $	$\text{F}_2\text{O}, \text{HOCIO}$
4	11		$\langle A = \bar{B} - \bar{C} = D \rangle$	$\text{N}_2\text{O}_2$
4	12		$ \bar{A} - \bar{B} = \bar{C} = \bar{D} $	$\text{HONO}_2, \text{H}_2\text{NNO}_2$
4	13		$ \bar{A} - \bar{B} - \bar{C} $ $ D $	$\text{HOSO}_2, \text{HOCIO}_2$

### Observații

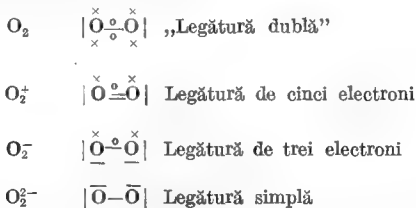
a) Unele structuri electronice obținute prin metoda LMO pot sugera existența unor legături formate cu mai mult de șase electroni și în conse-

cintă regula octetului a lui Lewis pare să fie violată. Cîteva exemple tipice pentru această situație sînt prezentate mai jos :



Conform acestor formule,  $\text{N}_2^+$  ar fi mai stabil decît  $\text{N}_2$ , ceea ce este în contradicție cu datele experimentale, iar atomul de azot central din  $\text{N}_3^-$  ar fi înconjurat de 12 electroni. De fapt, prezența unui centroid într-o anumită regiune moleculară nu implică neapărat că un număr dat de electroni (unul sau doi) sînt obligați să rămînă în aceeași regiune, deoarece orbitalele nu sînt strict localizate. În scopul obținerii unor informații cantitative privind numărul de electroni asociați unor legături sau unor perechi de electroni neparticipanți, trebuie să integrăm densitatea electronică în regiuni bine definite din spațiul molecular cum ar fi lojele și pseudolojele (vezi paragraful 6.4.3.). Astfel de integrări au fost efectuate pentru  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{C}_2$  și  $\text{N}_3^-$  în volume definite prin plane și semisfere, care corespund aproximativ lojelor asociate legăturii și perechii de electroni neparticipanți. Rezultatele sînt prezentate în figura 6.8; se găsește că în  $\text{N}_2^+$  legătura chimică este intermediară între o legătură dublă și una triplă. În  $\text{C}_2$  pare să fie o legătură dublă, iar în  $\text{N}_3^-$  rămîn 10 electroni în jurul atomului de azot central. Pentru confirmarea acestor rezultate ar trebui efectuate calcule mai rafinate.

b) Deși structurile electronice rediate prin centroizi pot fi în unele cazuri confuze și deci trebuie să fie utilizate cu precauție, în cele mai multe cazuri ele sînt în perfectă concordanță cu acelea sugerate de datele experimentale, sau de alte abordări teoretice. Structurile electronice ale moleculei și ale ionilor pozitivi și negativi de oxigen reprezintă un exemplu tipic pentru a ilustra această observație :



Aceste rezultate LMO conduc la aceleași concluzii ca și modelul straturilor bazat pe diagrama energetică a orbitalelor de simetrie din com-

pușii diatomici : ionul pozitiv  $O_2^+$  este mult mai stabil decât molecula  $O_2$ , care la rîndul ei este mai stabilă decât ionii negativi  $O_2^-$  și  $O_2^{2-}$ , rezultate confirmate experimental.

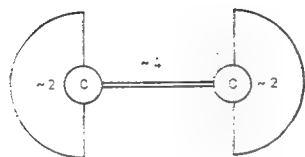
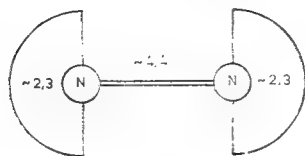
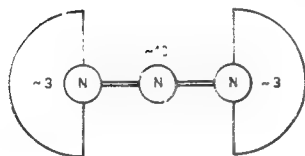


Fig. 6.8. — Structura electronică a  $C_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N_3^-$ .



### 6.2.3. Metoda pseudolojelor

După cum s-a arătat în câteva paragrafe ale Părții I, teoria lojelor a lui Daudel este cea mai riguroasă abordare a structurii electronice a atomilor și moleculelor precum și a conceptului de legătură chimică. Utilizînd criterii cum ar fi probabilitatea de apariție a evenimentelor electronice, funcția lipsei de informație sau fluctuația numărului de electroni, această teorie conduce la împărțirea spațiului molecular în fragmente asociate în mod predominant cu corpuri atomice, legături și perechi de electroni ne-participanți și care conțin în general un număr definit de electroni cu o anumită organizare a spinilor.

Din păcate, teoria lojelor necesită calcule sofisticate care sînt deocamdată imposibil de efectuat pentru molecule mari. Vom descrie în con-

tinuare o metodă mult mai simplă, dar evident mai puțin riguroasă, de împărțire a spațiului molecular în loje. Această metodă se bazează pe presupunerea intuitivă că lojele aproximative sînt domeniile în care orbitalele moleculare sînt cel mai bine localizate. Aceasta este ideea de bază a metodei pseudolojelor [12]. Vom defini pseudoloja ca o regiune din spațiul molecular în care contribuția unui orbital localizat dat, la densitatea electronică totală este mult mai mare decît contribuția oricărui alt LMO. Frontierele acestor pseudoloje reprezintă un ansamblu de puncte în care liniile de contur de aceeași densitate ale orbitalelor moleculare localizate, se intersectează două cîte două. Pentru orice pseudoloje  $\Omega$ , pot fi calculate următoarele proprietăți :

a) Numărul de electroni mediu :

$$N = \int_{\Omega} \rho(M) dv \quad (6.1)$$

b) Volumul :

$$V = \int_{\Omega} dv \quad (6.2)$$

c) Poziția centrului de sarcină (centroid) :

$$\langle u \rangle = \frac{1}{N} \int_{\Omega} u \rho(M) dv \text{ pentru } u = (x, y, z) \quad (6.3)$$

d) Dispersia sarcinii electronice (momentul cuadratic sau de ordinul al doilea) :

$$\langle uv \rangle = \int_{\Omega} uv \rho(M) dv \text{ pentru } (u, v) = (x, y, z) \quad (6.4)$$

Un alt mod de a defini această dispersie este acela de a considera valoarea medie a operatorului momentului cuadratic sferic cu originea sa pe centroidul de sarcină :

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle \quad (6.5)$$

Deseori, se presupune că aceasta ar fi o măsură a „dimensiunii” domeniului corespunzător (a LMO, sau, în acest caz al pseudolojei) [13]. În continuare, vom da cîteva exemple tipice ale metodei pseudolojelor [14].

Mai întîi, în figura 6.9 este dată reprezentarea tridimensională a moleculei BH și pseudolojele sale de valență. Conturul de densitate exterior corespunde la  $\rho = 0,001e \text{ (u.a.)}^{-3}$ .

În cele ce urmează, nu vom considera pseudolojele perechilor de electroni neparticipanți individual, ci ca o pseudoloje „neîmpărțită” care este pur și simplu suma domeniilor determinate de orbitalele localizate ale perechilor de electroni neparticipanți (vezi de exemplu F în HF, O în N<sub>2</sub>O). În același mod, vom considera numai o singură pseudoloje a legăturii CC în C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> și C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Pentru a evita erorile datorate trunchierii „volumului

molecular", populațiile electronice medii ale pseudolojilor de valență sînt normalizate. Suma lor, este egală cu numărul total de electroni ai moleculei, populațiile pseudolojelor corpului atomic fiind luate egale cu doi. În tabelul 6.11 este dat numărul mediu de electroni din fiecare pseudoloje corespunzătoare unei serii de molecule din ce în ce mai complexe.

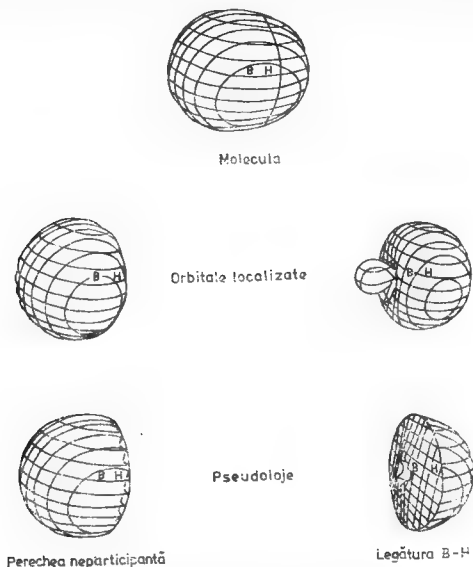


Fig. 6.9. — Reprezentarea tridimensională a moleculei BH și a pseudolojelor sale de valență.

Totdeauna, se găsește că acest număr mediu este apropiat de doi, sau de un multiplu al lui doi, ceea ce ne permite să presupunem a posteriori că pseudolojele sînt similare cu lojele așa cum au fost ele definite inițial de către Daudel, utilizînd criteriul de probabilitate. Totuși, în unele cazuri, populațiile pseudolojelor sînt semnificativ diferite de doi, patru sau șase. În tabelul 6.12 sînt date volumele moleculare și cele ale pseudolojelor. Variația lor, pare să fie esențial dependentă de electro-negativitatea atomilor corespunzători. Se poate observa, excepție făcînd molecula de BH, că volumul unei pseudoloje, corespunzătoare unei perechi de electroni neparticipanți, este întotdeauna mai mic decît volumul unei pseudoloje a unei legături din apropiere.

Tabelul 6.11

Numărul mediu de electroni (în paranteze este trecut numărul de electroni din interiorul conturului = 0,001)

Molecula	$XH_n$	Corp atomic		Legătura			Perechi neparticipante X, Y
	$XH_3YH_n$	X	Y	XY	XH	YH	
LiH	4,0 (3,837)	2,0	—	—	2,000	—	—
BeH <sub>2</sub>	6,0 (5,868)	2,0	—	—	2,000	—	—
BH	6,0 (5,916)	2,0	—	—	1,999	—	2,001
CH <sub>4</sub>	10,0 (9,905)	2,0	—	—	2,000	—	—
NH <sub>3</sub>	10,0 (9,925)	2,0	—	—	1,988	—	2,036
H <sub>2</sub> O	10,0 (9,953)	2,0	—	—	1,937	—	4,126
HF	10,0 (9,960)	2,0	—	—	1,876	—	6,124
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	14,0 (13,906)	2,0	2,0	5,710	2,145	2,145	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16,0 (15,885)	2,0	2,0	3,790	2,052	2,052	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18,0 (17,870)	2,0	2,0	1,971	2,004	2,004	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	18,0 (17,878)	2,0	2,0	1,966	2,010	2,004	2,003
CH <sub>3</sub> OH	18,0 (17,889)	2,0	2,0	1,902	2,013	1,959	4,100
CH <sub>3</sub> F	18,0 (17,911)	2,0	2,0	1,829	2,011	—	6,139
BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	18,0 (17,851)	2,0	2,0	2,011	1,998	2,000	—

Tabelul 6.12

Volumele moleculelor și pseudolojele (u.a<sup>3</sup>)

Molecula	$XH_n$	Corp atomic		XY	Legătura		Perechi neparticipante X, Y
	$XH_3YH_n$	X	Y		XH	YH	
LiH	218,47	10,40	—	—	209,02	—	—
BeH <sub>2</sub>	275,81	3,09	—	—	136,36	—	—
BH	202,51	1,25	—	—	93,43	—	107,84
CH <sub>4</sub>	256,30	0,65	—	—	63,79	—	—
NH <sub>3</sub>	197,95	0,36	—	—	54,86	—	33,43
H <sub>2</sub> O	147,55	0,22	—	—	50,81	—	46,06
HF	103,51	0,14	—	—	50,59	—	52,78
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	284,57	0,63	0,63	131,05	76,14	76,14	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	343,10	0,63	0,63	70,46	67,83	67,83	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	401,31	0,65	0,65	19,06	63,45	63,45	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	350,76	0,65	0,36	15,75	64,14	54,68	32,38
CH <sub>3</sub> OH	306,89	0,65	0,22	13,74	65,14	50,60	45,98
CH <sub>3</sub> F	268,21	0,66	0,14	13,87	66,50	—	53,87
BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	414,61	1,25	0,37	19,97	78,52	53,52	—



În tabelul 6.13 sînt date pozițiile centrozilor de sarcină electronică din diferite domenii și a orbitalelor localizate corespunzătoare. În general, cele două serii de valori sînt intrutotul similare.

În tabelul 6.14 sînt prezentate valorile medii ale operatorului momentului quadratic sferic pentru fiecare domeniu al diferitelor sisteme. Se poate observa că variația lui  $\langle r^2 \rangle$  nu este întotdeauna paralelă cu aceea a volumelor corespunzătoare.

Putem concluziona că metoda pseudolojelor conduce la o descriere detaliată a structurii electronice a sistemelor chimice și furnizează informații originale privind natura legăturilor chimice.

Tabelul 6.13

Centrozii de sarcină (distanța atom-centroid în u.a.). În paranteză sînt trecute valorile corespunzătoare pentru orbitalele localizate

Molecula	XH <sub>n</sub> XH <sub>n</sub> YH <sub>n</sub> d(XC)	Corp atomic		Legătura			Perechi ne- participante X, Y d(X, YC)
		X d(XC)	Y d(YC)	XY d(XC)	XH d(XC)	YH d(YC)	
LiH	1,193	0,011 (0,007)	—	—	2,479 (2,469)	—	—
BeH <sub>2</sub>	0,0	0,0 (0,0)	—	—	1,991 (1,979)	—	—
BH	0,322	0,0 (0,003)	—	—	1,841 (1,768)	—	0,866 (0,794)
CH <sub>4</sub>	0,0	0,0 (0,0)	—	—	1,569 (1,412)	—	—
NH <sub>3</sub>	0,144	0,0 (0,002)	—	—	1,408 (1,223)	—	0,893 (0,673)
H <sub>2</sub> O	0,151	0,0 (0,001)	—	—	1,303 (1,089)	—	0,397 (0,291)
HF	0,117	0,0 (0,0)	—	—	1,220 (0,984)	—	0,184 (0,124)
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,138	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	1,138 (1,138)	1,413 (1,354)	1,413 (1,354)	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,259	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	1,259 (1,259)	1,529 (1,406)	1,529 (1,406)	—
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,449	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	1,449 (1,449)	1,573 (1,417)	1,573 (1,417)	—
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1,370	0,0 (0,0)	0,0 (0,003)	1,487 (1,528)	1,566 (1,418)	1,404 (1,222)	0,894 (0,647)
CH <sub>3</sub> OH	1,290	0,0 (0,0)	0,0 (0,003)	1,478 (1,566)	1,564 (1,417)	1,297 (1,084)	0,400 (0,282)
CH <sub>3</sub> F	1,222	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	1,466 (1,596)	1,568 (1,431)	—	0,175 (0,102)
BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>	1,518	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	1,912 (2,028)	1,850 (1,742)	1,392 (1,196)	—

## 6.2.4. Alte metode

### 6.2.4.1. Modelul straturilor pentru sisteme diatomice

Fără a intra în detalii, vom reaminti câteva trăsături caracteristice ale modelului straturilor pentru compuși diatomici. Configurațiile electrodinice ale sistemelor diatomice pot fi obținute prin utilizarea diagramei

Tabelul 6.14

Valori medii ale operatorului momentului sferic pătratic ( $r^2$ )

	$\text{XH}_n$ $\text{XH}_3 \text{ YH}_n$	Corp atomic		$\text{X Y}$	Legătura		Perechi ne-participante $\text{X}, \text{Y}$
		$\text{X}$	$\text{Y}$		$\text{XH}$	$\text{YH}$	
$\text{LiH}$	3,690	0,618	—	—	1,956	—	—
$\text{BeH}_2$	5,141	0,439	—	—	1,665	—	—
$\text{BH}$	4,076	0,336	—	—	1,440	—	1,569
$\text{CH}_4$	5,717	0,279	—	—	1,286	—	—
$\text{NH}_3$	4,869	0,234	—	—	1,190	—	1,027
$\text{H}_2\text{O}$	4,117	0,201	—	—	1,143	—	1,112
$\text{HF}$	3,413	0,176	—	—	1,077	—	1,039
$\text{C}_2\text{H}_2$	7,501	0,277	0,277	1,654	1,344	1,344	—
$\text{C}_2\text{H}_4$	8,743	0,278	0,278	1,519	1,306	1,306	—
$\text{C}_2\text{H}_6$	10,179	0,279	0,279	1,144	1,288	1,288	—
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	9,515	0,282	0,234	1,071	1,290	1,196	1,025
$\text{CH}_3\text{OH}$	8,941	0,279	0,201	1,006	1,293	1,126	1,115
$\text{CH}_3\text{F}$	8,480	0,279	0,176	0,965	1,300	—	1,045
$\text{BH}_3\text{NH}_3$	10,366	0,341	0,235	1,055	1,393	1,201	—

energetice a „orbitalelor de simetrie” și a principiului de completare cu electroni. În seria :



se presupune, în general, următoarea diagramă energetică :



Totuși, pentru seria :

$\text{NO}, \text{NF}, \text{O}_2, \text{OF}, \text{F}_2, \text{Ne}_2$  și ionii corespunzători se adoptă o diagramă în care nivelele  $\pi_u 2p$  și  $\sigma_g 2p$  sînt inversate.

Vom descrie câteva rezultate tipice ale acestui model, considerînd câteva exemple din două serii de compuși; configurațiile electronice ale  $C_2$ ;  $CN$  și  $N_2^+$ ;  $N_2$ ,  $CN^-$  și  $CO$  sînt prezentate în figura 6.10. Numărul de electroni de legătură și ordinul de legătură corespunzător introdus de Herzberg [15] sînt de asemenea prezentate, împreună cu formulele chimice sugerate. Pentru sistemele cu strat închis, aceste rezultate sînt

	$C_2$	$CN, N_2^+$	$N_2, CN^-, CO$	$NO, O_2^+$	$NF, O_2$	$OF, O_2^-$	$F_2, O_2^{2-}$
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
n	4	5	6	5	4	3	2
n/2	2	2,5	3	2,5	2	1,5	1
Formula	$C \equiv C$	$C \equiv N$	$N \equiv N, C \equiv O$	$N \equiv O$	$N \equiv F$	$O \equiv F$	$F \equiv F$
		$[N \equiv N]^+$	$[C \equiv N]^+$	$[O \equiv O]^+$	$\dot{O} - \dot{O}$	$[O \equiv O]^+$	$[O - O]^{2-}$

Fig. 6.10. — Configurația electronică a sistemelor diatomice.

foarte apropiate (deși mai puțin detaliate) de cele obținute prin metoda Linnett și LMO. În cazul radicalilor liberi însă, aceasta nu mai este ade-vărată. Modelul Herzberg nu oferă nici o informație asupra localizării cen-troidului de sarcină al electronului impar și conduce la structuri eronate pentru  $CN$  și  $N_2^+$ , deși ordinele de legătură par plauzibile cînd sînt compa-rate cu numărul de electroni de legătură calculați prin integrarea densi-tății electronice într-o loje aproximativă de legătură (4,4 în  $N_2^+$  și 4,3 în  $CN$ ).

Structurile electronice ale  $NO$  și  $O_2^+$ ,  $NF$  și  $O_2$ ,  $OF$  și  $O_2^-$ ,  $F_2$  și  $O_2^{2-}$  sînt de asemenea descrise în figura 6.10. În modelul Herzberg  $NO$  și  $CN$  ar avea aceeași structură, ceea ce este complet greșit dacă ne referim la rezultatele Linnett și LMO și la proprietățile experimentale ale acestor radicali, ca de exemplu afinitatea lor pentru electroni și reactivitatea lor. De fapt metodele lui Linnett și Herzberg sînt complementare în cazul com-pușilor diatomici dar cele mai bune informații asupra acestor sisteme ră-mîn cele obținute printr-o partiție în loje sau pseudoloje.

După cum s-a arătat anterior, structura electronică a unui sistem chimic poate fi descrisă în funcţie de densitatea electronică  $\rho(M)$  (paragrafele 3.1 şi 4.2). Aceasta se reprezintă de obicei prin diagrame de contur care arată liniile cu aceeaşi densitate, dar nu arată suficient de clar efectul legăturii asupra distribuţiei electronice într-o moleculă. Totuşi, o reprezentare a norului electronic prin cercuri a căror înnegrire este corelată cu valoarea densităţii electronice în punctul considerat, poate furniza informaţii calitative asupra tăriei legăturilor chimice. Aceasta este redată în figura 6.11, care reprezintă  $\rho(M)$  în moleculele de  $N_2O_4$  şi  $(HNO)_2$ . Se observă uşor că legătura NN este foarte slabă în  $N_2O_4$ , care apare ca două grăpări  $NO_2$  reunite. Pe de altă parte, densitatea electronică mare între cei doi atomi de azot în dimerul  $(HNO)_2$  poate fi corelată cu caracterul de dublă legătură al legăturii NN.

Funcţiile diferenţă de densitate electronică dau informaţii mai detaliate asupra naturii legăturilor chimice. Ele pot fi definite în diferite moduri.

În general  $\delta(M)$  se poate scrie în forma :

$$\delta(M) = \rho(M) - \rho'(M) \quad (6.6)$$

După definiţia lui Daudel [16], densitatea fictivă  $\rho'$  rezultă prin adunarea densităţilor în atomii liberi. De aceea, pentru un punct în care  $\delta$  este pozitiv, legătura chimică a condus la o scădere a densităţii electronice. Acesta este motivul pentru care funcţia  $\delta$  poartă şi denumirea de funcţia de densitate a legăturilor. Dacă  $\rho'$  este definită ca o densitate corespunzătoare unor legături covalente normale :

$$\rho' = \frac{1}{2} (\rho_{AA} + \rho_{BB}) \quad (\text{cazul diatomic}) \quad (6.7)$$

atunci funcţia  $\delta$  furnizează informaţii asupra polarităţii legăturii. Exemple tipice de acest tip de funcţii  $\delta$  sînt date în figura 6.12. Aceste diagrame arată în mod clar semnele opuse ale sarcinilor atomilor de hidrogen în  $LiH$  şi  $F_2$ .

Este preferabil să analizăm structura electronică a radicalilor liberi în funcţie de densităţile de spin. După cum s-a arătat anterior (paragraful 4.2), densitatea de spin a unui sistem cu strat-deschis poate fi definită ca :

$$\rho^s(M) = \rho^\alpha(M) - \rho^\beta(M) \quad (6.8)$$

Densitatea de spin poate fi pozitivă, negativă sau zero şi valoarea ei la un nucleu dat  $\rho^s(N)$  este corelată cu constanta de scindare hiperfină măsurată prin spectroscopie RES [17].

Densităţile de spin ale radicalilor liberi oferă informaţii interesante asupra structurii electronice a acestor sisteme. Acestea sînt nu numai complementare rezultatelor obţinute prin tratarea LMO, ci, în general reprezintă o bază pentru ele, aşa cum reiese din următoarele exemple :

Densitatea de spin a radicalului  $\dot{\text{C}}\text{N}$ , calculată la nivelul 4-31 G este prezentată în figura 6.13. Se observă că atomul de carbon se află

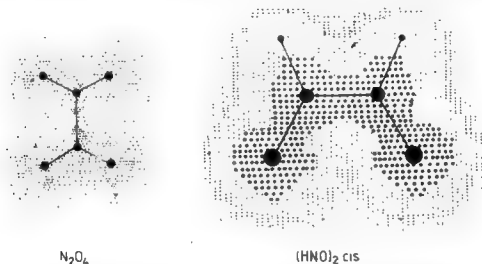


Fig. 6.11. — Densitatea electronică în planul molecular pentru  $\text{N}_2\text{O}_4$  și dimerul  $\text{HNO}$ . Reprodusă cu acordul revistei *Journal de Chimie Physique*.

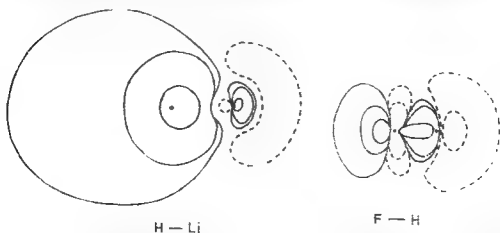


Fig. 6.12. — Reprezentări tipice ale diferențelor de distribuție a electronilor.

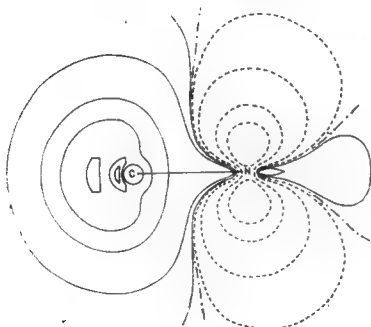


Fig. 6.13. — Densitatea de spin în radicalul  $\dot{\text{C}}\text{N}$ . Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing, Company, Dordrecht, Holland.

într-o regiune cu densitate de spin predominant pozitivă (un exces de electroni  $\alpha$  în raport cu electronii  $\beta$ ). Distribuția centrozilor de sarcină este în bună concordanță cu această hartă a densității de spin.



Aceste rezultate sugerează următoarea reprezentare a structurii electronice a radicalului  $\dot{\text{CN}}$ :



Ele ne permit să explicăm valoarea mare a constantei de scindare, observată în spectrul RES al acestui radical [18]:

$$a(^{13}\text{C}) = 210 \text{ G}$$

Cation-radicalul  $\text{N}_2^+$  (rezultate 4–31 G)

Densitatea de spin reprezentată în figura 6.14 arată delocalizarea electronului impar pe întregul sistem, așa cum este anticipată de centroidul distribuției de sarcină:

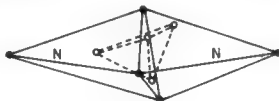
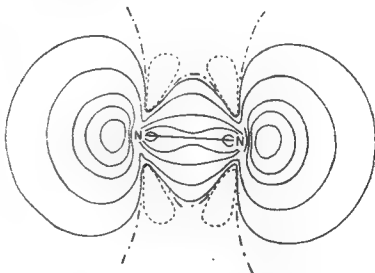


Fig. 6.14. — Densitatea de spin în cation-radicalul  $\text{N}_2^+$ . Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.



De aceea, se poate propune următoarea structură electronică:



Comparativ cu  $\dot{\text{CN}}$ , care este un radical localizat (centrat pe atomul de carbon) care nu respectă regula octetului a lui Lewis (și a dublului cuartet, a lui Linnett),  $\text{N}_2^+$  este un radical delocalizat pentru care regula octetului Lewis (dar nu și a dublului cuartet-Linnett) este satisfăcută.

*Molecula NO* (rezultate 4–31 G)

Centroidul distribuției de sarcină a moleculei NO (vezi mai jos) și densitatea lui de spin (fig. 6.15) conduc la structura electronică :

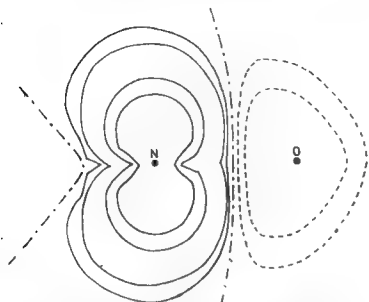
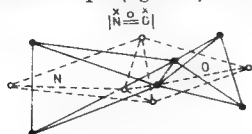


Fig. 6.15. — Densitatea de spin în molecula NO. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Regulile octetului și ale dublului cuartet sînt satisfăcute pentru ambii atomi ai acestui radical delocalizat.

*Radicalul FO* (rezultate 4–31 G)

Rezultatele LMO și densitățile de spin arată că radicalul FO care este izoelectronic cu  $O_2^-$  are o structură electronică total diferită (vezi centroidul distribuției de sarcină și fig. 6.16). FO este un radical centrat

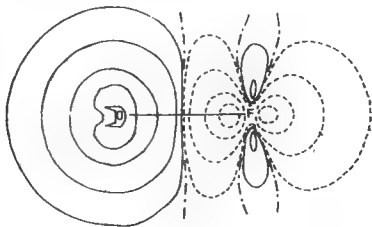
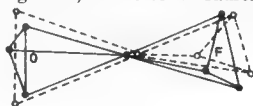


Fig. 6.16. — Densitatea de spin în radicalul FO. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

pe atom :

$$\bar{F} - \bar{O}.$$

în care atomul de oxigen are numai șapte electroni în stratul de valență.

### Radicali model

Să considerăm acum câțiva dintre radicalii model : hidroxil,  $\dot{O}H$ , prototip al radicalilor alcoxi :  $\dot{N}H_2$ , prototip al radicalilor  $R_2\dot{N}$  și  $\dot{C}H_3$ , prototip al radicalilor alchil. Ei au o structură electronică similară, toți fiind radicali centrați pe atomi.  $H_2\dot{N}O$  este un bun model pentru radicalii nitroxid. Centroidul distribuției de sarcină și densitatea de spin (fig. 6.17) relevă caracterul lui delocalizat. Legătura  $NO$  este o legătură trielectronică, după cum reiese din formula :

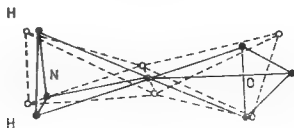
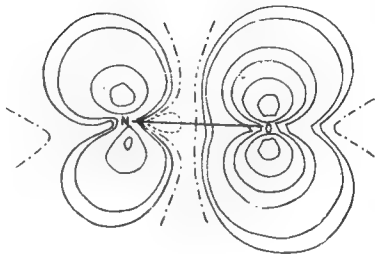


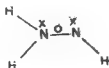
Fig. 6.17. — Densitatea de spin în radicalul  $H_2\dot{N}O$  (plan perpendicular). Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.



Este de remarcat că  $H_2\dot{N}O$  este întru totul similar sistemului izoelectronic  $NH_2\dot{N}H$  (vezi fig. 6.18), prototip al radicalilor hidrazil, după cum



reiese din diagramele de densități de spin. El are următoarea structură electronică :



Este interesant de remarcat că semnul densității de spin în diferite regiuni ale spațiului molecular este în general în perfect acord cu prevederile bazate pe modelul polarizării de spin [19] și al hiperconjugării [20]. De aceea, atomii de hidrogen  $\alpha$  ai unui radical alchil sînt plasați întotdeauna în regiuni de densitate de spin negativă și atomii de hidrogen  $\beta$  în regiuni de densitate de spin pozitivă, după cum reiese din figura 6.19.

### 6.3. Tratarea teoretică a datelor termochimice

#### 6.3.1. Călduri teoretice de reacție

Căldurile de reacție pot fi calculate direct din entalpiile constituenților pe baza ecuației, considerată în raport cu starea standard ( $p = 1$  atm) la 298,15 K

$$\Delta H^0(298,15) = \sum_i k_i N_i H_i^0(298,15) \quad (6.9)$$

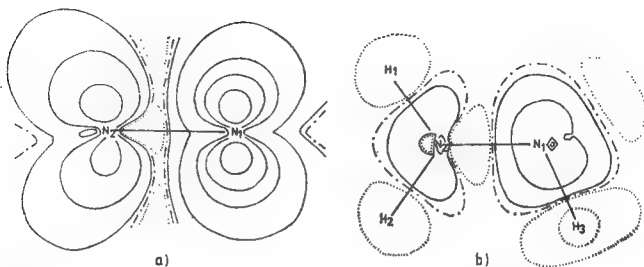


Fig. 6.18. — Densitatea de spin pentru radicalul  $\text{NH}_2\dot{\text{N}}\text{H}$  în (a) planul perpendicular și (b) planul molecular. Reprodușă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Pentru o moleculă poliatomică liniară,  $H^0(298,15)$  poate fi scris în forma :

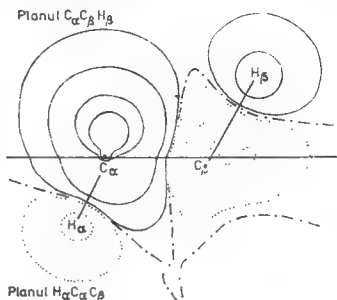
$$H^0(298,15) = Nu_0(s_0) + \frac{R}{2} \sum_{j=1}^n \theta_j + [H^0(298,15) - H^0(0)] \quad (6.10)$$

unde :

$$\theta_j = \frac{hc}{k} \tilde{\nu}_j \quad (6.11)$$

$\tilde{\nu}_j$  fiind frecvența fundamentală a modului normal de vibrație  $j$  al moleculei, iar  $n$  numărul de moduri normale de vibrație.

Fig. 6.19. — Densitatea de spin în radicalul etil în două plane perpendiculare. Reprodusă cu acordul D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.



Celelalte notații au aceeași semnificație ca în expresia (4.173), ecuația (6.10) fiind doar o simplă generalizare a ei.

Reamintim de asemenea că :

$$H^0(298,15) - H^0(0) = \frac{7}{2} RT + \sum_{j=1}^n \frac{R\theta_j}{e^{\theta_j/T} - 1} \quad (6.12)$$

Vom arăta în Partea a III-a cum se calculează frecvențele fundamentale  $\tilde{\nu}_j$  ale unei molecule poliatomice.

Pe baza acestor ecuații, este în principiu posibil calculul căldurilor teoretice de reacție la orice temperatură. Din păcate rezultatele obținute în aproximația Hartree-Fock-Roothaan nu sînt demne de încredere datorită erorilor de corelație care afectează energiile totale și care de obicei nu se anulează reciproc.

Pentru a ilustra această remarcă vom considera un exemplu, și anume reacția de recombinație a radicalilor CN [21] :



Energiile totale și relative ale celor doi constituenți calculate la nivelul 6 - 31 G pentru geometriile de echilibru sînt redată în tabelul 6.15. Se găsește, pentru căldura de reacție la 0 K :

$$\Delta H^0(0) = -109,08 \text{ kcal mol}^{-1}, \quad (6.13)$$

valoare care trebuie comparată cu valoarea experimentală la 298,15 K [22]:

$$\Delta H^0(298,15) = -134,13 \pm 5,43 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.14)$$

Tabelul 6.15

Energiiile totală și relativă ale structurilor de echilibru ale (2) CN și (CN)<sub>2</sub>

Sistemul	$u_0(s_e)$ (u.a.)	$\Delta u_0(\text{kcal mol}^{-1})$
2CN	-184,326472	0,0
NC-CN	-184,500352	-109,08

Valorile teoretice ale  $\tilde{\nu}$ , sînt conținute în tabelul 6.16, împreună cu valorile experimentale corespunzătoare. Ele ne permit să calculăm corecțiile termice și ZPE și să obținem astfel fie căldura teoretică de reacție la 298,15 K, fie căldura experimentală de reacție la 0 K. Rezultatele sînt date în tabelul 6.17 și arată că acordul între teorie și experiment este departe de a fi satisfăcător.

Tabelul 6.16

Frecvențele fundamentale ale modurilor normale de vibrație (cm<sup>-1</sup>) pentru CN și NCCN

$\tilde{\nu}_i$	NCCN( <sup>12</sup> C; <sup>14</sup> N)		$\tilde{\nu}_i$	CN( <sup>12</sup> C; <sup>14</sup> N)	
	teoretic	experimental[23]		teoretic	experimental[24]
$\tilde{\nu}_1$	2710	2329	$\tilde{\nu}_1$	1910	2068,7
$\tilde{\nu}_2$	2461	2159		—	—
$\tilde{\nu}_3$	942	851		—	—
$\tilde{\nu}_4 = \tilde{\nu}_5$	605	507		—	—
$\tilde{\nu}_6 = \tilde{\nu}_7$	258	235		—	—

Tabelul 6.17

Căldurile de reacție experimentale și teoretice pentru recombinația radicalilor CN (kcal mol<sup>-1</sup>)

	$\Delta H^0(0)$	Corecțiile termică și ZPE	$\Delta H^0(298,15)$
Teoretic	-109,08	4,47	-104,61
Experimental	-136,81	2,68	-134,13

### 6.3.2. Călduri semiempirice de reacție

În urmă cu câțiva ani, Pople a introdus interesanta noțiune de „reacție izodesmică” [25].

Prin definiție, aceasta reprezintă o reacție în care toate legăturile se conservă (atât ca număr cit și ca natură). Căldura de reacție calculată teoretic pentru acest tip de reacție este în general demnă de încredere deoarece erorile de corelație care afectează energiile totale ale reactanților și produșilor se anulează reciproc.

De exemplu, să considerăm următoarea reacție izodesmică



Folosind datele din tabelele 6.15, 6.16 și 6.18 se obține :

$$\Delta H^0(0) = -19,14 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.16)$$

Tabelul 6.18

Energiile totale folosind orbitalele 6-31G (u.a.), corecțiile termică și ZPE (kcal mol<sup>-1</sup>) și căldurile de formare (kcal mol<sup>-1</sup>) ale unor sisteme de referință

Sistemul	$u_0(s_e)$	Corecții (298, 15)	$\Delta H_f(298, 15)$
HCN	-92,82763 <sup>(20)</sup>	11,97 <sup>(22)</sup>	32,30 <sup>(27)</sup>
CH <sub>4</sub>	-40,18055 <sup>(28)</sup>	29,48 <sup>(24)</sup>	-17,89 <sup>(29)</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-79,19748 <sup>(30)</sup>	48,04 <sup>(24)</sup>	-20,24 <sup>(29)</sup>
CH <sub>3</sub>	-39,54666 <sup>(30)</sup>	23,50 <sup>(30)</sup>	34,82 <sup>(31)</sup>

Corecțiile termică și ZPE pentru  $\dot{\text{C}}\text{N}$  și dimerul său sînt respectiv 5,03 și 12,74 kcal mol<sup>-1</sup> [22].

rezultat care concordă destul de bine cu valoarea experimentală la 0 K : - 19,95 kcal mol<sup>-1</sup>.

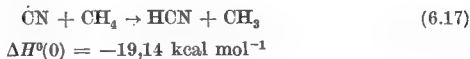
Astfel, căldurile de formare semiempirice pot fi calculate pe baza valorii teoretice  $\Delta H^0$  pentru reacția izodesmică și a căldurilor experimentale de formare ale compușilor de referință.

Dacă dispunem de datele necesare,  $\Delta H^0$  se evaluează la 298,15 K, dar se pot obține rezultate satisfăcătoare și folosind  $\Delta H^0(0)$  și căldurile empirice de formare la 298,15 K.

Următoarele exemple vor ilustra mai bine validitatea acestui procedeu.

#### Radicalul $\dot{\text{C}}\text{N}$

Reacția izodesmică :



Corecțiile empirice ZPE și termică = 0,96

$$\Delta H^0(298,15) = -18,18 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Se poate scrie :

$$\begin{aligned} \Delta H^0(298,15) &= \Delta H_f^0(\text{HCN}) + \Delta H_f^0(\text{CH}_3) - \Delta H_f^0(\dot{\text{C}}\text{N}) - \Delta H_f^0(\text{CH}_4) - \\ &- 18,18 = 32,3 + 34,82 - x + 17,89 \end{aligned} \quad (6.18)$$

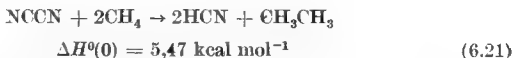
$$x = \Delta H_f^0(\dot{\text{C}}\text{N}) = 103,19 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.19)$$

Neglijînd corecțiile ZPE și termică se obține :

$$\begin{aligned} -19,14 &= 32,3 + 34,82 - x + 17,89 \\ x &= \Delta H_f^0(\dot{\text{C}}\text{N}) = 104,15 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned} \quad (6.20)$$

*Dimerul NCCN*

Reacția izodesmică :



Corecțiile empirice ZPE și termică = 0,28

$$\Delta H^0(298,15) = 5,75 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Astfel :

$$\begin{aligned} \Delta H^0(298,15) &= 2\Delta H_f^0(\text{HCN}) + \Delta H_f^0(\text{CH}_3\text{CH}_3) - \Delta H_f^0(\text{NCCN}) - 2\Delta H_f^0(\text{CH}_4) \\ 5,75 &= 2 + 32,3 - 20,24 - x + 2 \times 17,89 \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$x = \Delta H_f^0(\text{NCCN}) = 74,40 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (6.23)$$

Fără corecțiile termică și ZPE se obține :

$$5,47 = 2 \times 32,3 - 20,24 - x + 2 \times 17,89 \quad (6.24)$$

$$x = \Delta H_f^0(\text{NCCN}) = 74,68 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aceste rezultate sînt prezentate în tabelul 6.19 și comparate cu datele experimentale. Concordanța generală între teorie și experiment ne permite să adoptăm acest procedeu pentru calculul căldurilor de formare necunoscute, cu sau fără corecțiile ZPE și termice. În plus, căldurile de formare semiempirice pot fi utilizate pentru estimarea căldurilor semiempirice de reacție, care sînt în general mult mai bune decît cele calculate din energiile totale.

Tabelul 6.19

Căldurile reacțiilor izodesmice, căldurile de formare ale radicalului  $\dot{\text{C}}\text{N}$  și dimerului său ( $\text{kcal mol}^{-1}$ )

Compusul		$\Delta H^0(0)$	$\Delta H_f^0(298,15)^*$	$\Delta H^0(298,15)$	$\Delta H_f^0(298,15)$
$\dot{\text{C}}\text{N}$	teoretic	-19,14	104,15	-18,18	103,19
	experimental	-19,95	—	-18,99	$104,00 \pm \pm 2,50^{(31)}$
NCCN	teoretic	5,47	74,68	5,75	74,40
	experimental	6,02	—	6,30	$73,84 \pm \pm 0,43^{(29)}$

\*) Calculat direct presupunind  $\Delta E^0(0) = \Delta H^0(298,15)$ .

Acest fapt este ilustrat de rezultatele din tabelul 6.20, care permit compararea parametrilor termodinamici semiempirici cu cei experimentali pentru reacția de dimerizare a radicalului  $\dot{\text{C}}\text{N}$ .

Tabelul 6.20

Parametrii termodinamici semiempirici și experimentali pentru reacția de recombinare a radicalului  $\dot{\text{C}}\text{N}$  ( $\text{kcal mol}^{-1}$ , Gibbs, 298,15 K)

Reacția		$\Delta H^0$	$\Delta C_p^0$	$\Delta S^0$	$\Delta G^0$
$2\dot{\text{C}}\text{N} \rightleftharpoons \text{NCCN}$	teoretic	-131,98	-5,1	-39,9	-120,08
	experimental	-134,16	-4,4	-38,9	-122,56

Variațiile de entropie și de energie liberă Gibbs, precum și valorile  $\Delta C_p^0$  sînt obținute folosind formulele bine cunoscute ale termodinamicii statistice și datele din tabelul 6.16. Se poate conchide că tratarea semiempirică bazată pe utilizarea reacțiilor izodesmice conduce la rezultate întru totul satisfăcătoare.

### 6.3.3. Energii semiempirice de disociere a legăturilor

Căldurile semiempirice de formare pot fi utilizate în calculul unor proprietăți interesante, cum ar fi de pildă energiile de disociere a legăturilor sau alte mărimi înrudite, ca afinitățile pentru electron ale radicalilor liberi.

Energia de disociere a unei legături  $\text{R} - \text{X}$  nu este altceva decît efectul termic al reacției :



care conduce la două specii cu electroni necuplați, adică un radical liber și un atom. De aceea putem scrie :

$$\text{BDE}(\text{R} - \text{X}) = \Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{R}^{\bullet}) + \Delta H_f(\text{X}^{\bullet}) - \Delta H_f(\text{RX}) \quad (6.26)$$

Considerînd valori semiempirice pentru  $\Delta H_f^0(\text{RX})$  și  $\Delta H_f^0(\text{R})$  și valoarea experimentală pentru  $\Delta H_f^0(\text{X}^{\bullet})$  se obține imediat energia de disociere a legăturii  $\text{RX}$ ,  $\text{BDE}(\text{RX})$  (Bond Dissociation Energy).

Dacă  $\text{RX}$  este un compus de referință într-o reacție izodesmică, căldura lui semiempirică de formare nu poate fi obținută prin procedeul descris anterior, și de aceea se folosește în calcul căldura empirică de formare. Cîteva exemple tipice de calcul al energiilor semiempirice de disociere a legăturilor :

Tabelul 6.21

Energiile de disociere a legăturilor unor compuși și afinitățile pentru electroni ale radicalilor corespunzători (kcal mol<sup>-1</sup>, 298,15 K) [32]

Compusul		$\Delta H^0(\text{R}-\text{H}^{\bullet})$	BDE(RH)	EA(R <sup>•</sup> )
HCN	teoretic	—	122,99	87,29
	experimental	349,3	123,80	88,10
HNO	teoretic	—	50,47*)	2,87
	experimental	361,2	49,90	2,30
$\text{HCF}_3$	teoretic	—	106,74**)	44,74
	experimental	375,6	106,40	44,40
$\text{HCH}_2\text{CN}$	teoretic	—	92,59	33,99
	experimental	372,2	93,00	34,40
$\text{HCH}(\text{CN})_2$	teoretic	—	82,60	60,20
	experimental	336,0	—	—

\*) Obținut din  $\Delta H_f^0$  calculat la nivelul 6-31G fără corecțiile termică și ZPE.

\*\*) Obținut din  $\Delta H_f^0$  calculat la nivelul 4-31G fără corecțiile termică și ZPE.

Energiile de legătură semiempirice sînt comparate cu datele experimentale corespunzătoare.

Pentru calculul afinității pentru electron a radicalilor  $\text{R}$  se poate utiliza următoarea expresie, valabilă numai pentru  $\text{X} = \text{H}$  :

$$A(\text{R}) = \text{BDE}(\text{RH}) + I(\text{H}) - \Delta H^0(\text{R}-\text{H}^{\bullet}) \quad (6.27)$$

unde  $I(\text{H})$  este potențialul de ionizare al atomului de hidrogen (313,6 kcal mol<sup>-1</sup>) și  $\Delta H^0(\text{R}-\text{H}^{\bullet})$  este efectul termic al reacției :



și reprezintă de fapt „aciditatea” compusului  $\text{RH}$ , măsurată în fază gazoasă.

Afinitățile pentru electron ale radicalilor și datele utilizate în calcul sînt de asemenea prezentate în tabelul 6.21. Pentru mai multe detalii privind acest gen de calcule poate fi consultat articolul corespunzător [32]. Se conchide că energiile de legătură semiempirice BDE (RH) și afinitățile pentru electron  $AE(R^{\bullet})$  calculate în acest mod sînt în bună concordanță cu valorile experimentale.

### 6.3.4. Conceptul de stabilitate

În încheierea acestui paragraf vom arăta în ce mod chimia cuantică poate fi aplicată la probleme de interes practic. Mai mult, vom arăta că utilizarea concomitentă a teoriei și experimentului ne ajută în clarificarea multor noțiuni de bază, fără a face apel la calcule sofisticate. Deoarece acest capitol este axat pe termochimie, vom analiza conceptul de stabilitate, utilizat în mod curent de experimenatori, de multe ori fără o definire explicită.

De fapt conceptul de stabilitate poate fi definit în diferite moduri. Din punct de vedere cinetic putem atribui stabilitatea unui compus lipsei sale de reactivitate. Această definiție a fost analizată în detaliu de către Griller și Ingold [33] pentru cazul carboradicalilor și de aceea nu o mai discutăm aici. Din punct de vedere termodinamic, stabilitatea unei specii chimice poate fi măsurată, de exemplu, prin căldura ei de atomizare  $\Delta H_{\text{a}}^{\circ}$ . Totuși această definiție este ambiguă deoarece depinde de alegerea unei referințe arbitrare, în cazul în speță atomii izolați. În plus, pe baza acestei definiții, stabilitățile diferitelor sisteme sînt comparabile numai dacă ele conțin aceiași atomi: aceasta se poate aplica la izomeri sau la reactanții și produșii unei reacții chimice. Astfel într-o reacție endotermă, reactanții sînt mai stabili decît produșii. În acest caz nu se poate da o definiție absolută a conceptului de stabilitate. Totuși „energia de stabilizare convențională” așa cum este definită de Cox și Pilcher [29] poate fi considerată o caracteristică intrinsecă a fiecărui compus. Această energie de stabilizare poate fi scrisă:

$$SE^{\circ} = \Delta H_{\text{a}}^{\circ} - \sum_i \epsilon_i^{\circ} \quad (6.29)$$

unde  $\Delta H_{\text{a}}^{\circ}$  reprezintă căldura de atomizare a speciei, determinată experimental sau estimată teoretic, iar  $\sum_i \epsilon_i^{\circ}$  este căldura de atomizare calculată pe baza energiilor standard de legătură corespunzătoare unei formule chimice arbitrare a compusului. Formula aleasă este de cele mai multe ori aceea sugerată de valențele atomilor și considerînd legăturile multiple localizate.

Energiile de legătură standard se determină în cadrul unei scheme date. E de remarcat că energia de stabilizare  $SE^{\circ}$  poate, a priori, să conțină contribuții stabilizatoare datorate efectelor electronice, ca delocalizarea electronilor  $\pi$ , și termeni destabilizatori, datorăți efectelor sterice sau tensiunilor de ciclu.

În cazul alcanilor,  $SE^{\circ}$  va măsura influența reunită a efectelor steric și electronic al substituenților pe atomii de carbon saturați; în ciclurile mici  $SE^{\circ}$  poate fi identificat cu tensiunea convențională de ciclu; în com-



pușii conjugați,  $SE^0$  va reprezenta în principal energia de stabilizare datorată delocalizării electronilor  $\pi$ , care este cel mai adesea corelată cu efectele mezomere ale substituenților. Totuși, așa cum au arătat Dewar și Schmeising [34], această energie de stabilizare poate conține contribuții datorate schimbării tipului de hibridizare a atomilor, asociate cu modificări ale lungimilor de legătură. De aceea, energia de stabilizare a unui sistem conjugat nu poate fi identificată cu energia de delocalizare  $\pi$ , care este ea însăși diferită de energia de rezonanță clasică, dedusă din călduri de hidrogenare. Deși complexă, noțiunea de energie de stabilizare convențională este foarte utilă deoarece poate fi ușor estimată pentru orice tip de compus, cu condiția să dispunem de energiile de legătură corespunzătoare. Valorile obținute pe baza schemei propusă de Laidler pentru calculul energiilor de legătură sînt convenabile deoarece au fost obținute plecînd de la compuși de referință în care nu apar efectele care conduc la  $SE^0$  [35]. Înainte de a da cîteva exemple de modul în care se aplică această metodă, vom descrie formalismul utilizat pentru diverse tipuri de specii chimice.

#### 6.3.4.1. Expresile energiei de stabilizare

a) Energia de stabilizare a sistemelor neutre ca molecule și radicali liberi poate fi evaluată prin ecuația :

$$SE^0(298,15) = \Delta H_a^0(298,15) - \sum_i \epsilon_i(298,15) \quad (6.30)$$

unde :

$$\Delta H_a^0(298,15) = \Delta H_f^0(298,15) \text{ (elemente)} - \Delta H_T^0(298,15) \quad (6.31)$$

Astfel pentru a calcula  $SE^0(298,15)$ , trebuie să cunoaștem căldura standard de formare a compusului. Aceasta poate fi măsurată experimental sau evaluată semiempiric așa cum s-a arătat anterior (paragraful 6.2.2).

Spre exemplificare, vom calcula energiile de stabilizare pentru radicalul  $\dot{C}N$  și dimerul său  $NCCN$ , utilizînd căldurile de formare experimentale ale acestor specii.

Radicalul  $\dot{C}N$  :

$$SE^0(298,15) = \Delta H_a^0(298,15) - \epsilon_{C\equiv N}^0 \quad (6.32)$$

$$SE^0(298,15) = 179,9 - 214,0 = -34,1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Acest compus este puternic destabilizat datorită localizării electronului impar pe atomul de carbon, după cum s-a văzut în paragraful 31.

Dimerul  $NCCN$  :

$$SE^0(298,15) = \Delta H_a^0(298,15) - \epsilon_{C-C} - 2\epsilon_{C\equiv N} \quad (6.33)$$

$$SE^0(298,15) = 493,86 - 85,48 - 428,0 = -19,62 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Dimerul este de asemenea destabilizat, probabil datorită efectelor de polarizare.

b) În cazul carbocationilor trebuie să luăm în considerare procesul de „atomizare” care conduce la ionul pozitiv  $C^+$ . Astfel în cazul  $CH_3^+$  vom avea



Este ușor de arătat că energia de stabilizare a carbocationilor poate fi scrisă ca (vezi fig. 6.20) :

$$SE^0(R^+) = SE(R) - I(R) + I(C) \quad (6.35)$$

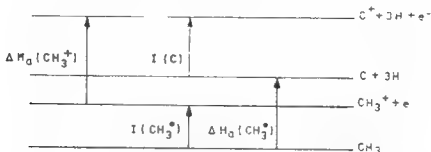


Fig. 6.20. — Energia de stabilizare a carbocationilor.

unde  $SE^0(R)$  este energia de stabilizare a radicalului liber corespunzător,  $I(R^+)$  este potențialul lui de ionizare, iar  $I(C)$  este potențialul de ionizare al atomului de carbon ( $259,65 \text{ kcal mol}^{-1}$  [36]).

Astfel, de exemplu :

$$SE^0(CN^+) = SE^0(\dot{C}N) - I(\dot{C}N) + I(C) \quad (6.36)$$

$$SE^0(CN^+) = -34,1 - 327,5^{(36)} + 259,65 = -101,95 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Valoarea mare a energiei de destabilizare a  $CN^+$  nu e surprinzătoare deoarece radicalul  $\dot{C}N$  este o specie puternic electronegativă.

c) În cazul carboanionilor trebuie să luăm în considerare procesul de „atomizare” care conduce la anionul  $C^-$ , ca de exemplu pentru  $CH_3^-$  :



Energia de stabilizare a carboanionilor va fi :

$$SE^0(R^-) = SE^0(R) + EA(R) - EA(C) \quad (6.38)$$

unde  $EA(R)$  și  $EA(C)$  reprezintă afinitățile pentru electron ale radicalului corespunzător și, respectiv atomului de carbon ( $29,33 \text{ kcal mol}^{-1}$  [37]). Astfel putem evalua  $SE^0(CN^-)$  ca fiind :

$$SE^0(CN^-) = -34,1 + 88,1 - 29,33 = 24,67 \text{ kcal mol}^{-1}$$

După cum era de așteptat, acest anion este stabilizat.

*Etani substituiți*

Energiile de stabilizare ale unor etani substituiți sînt prezentate în tabelul 6.22. Ele sînt atît pozitive cît și negative și sînt în general mici. Rezultatele pot fi explicate calitativ în funcție de repulsiile sterice (termeni destabilizatori) și de interacțiunile electrostatice între substituenți (termeni stabilizatori sau destabilizatori). Combinarea efectelor sterice și polare conduce la valoarea mare a energiei de destabilizare găsită pentru hexacloretan.

Toți compușii din tabelul 6.22 pot fi considerați dimeri ai unor carbo-radicali R, obținuți prin reacția de recombinare:



Energia de disociere a legăturii centrale C—C a etanului substituit este egală cu minus căldura acestei reacții. Este ușor de arătat că aceasta se poate scrie:

$$BDE(CC) = \varepsilon^0(CC) + SE^0(RR) - 2SE^0(R^{\cdot}) \quad (6.40)$$

Tabelul 6.22

Energiile de stabilizare ale etanilor substituiți (kcal mol<sup>-1</sup>, 298,15 K)

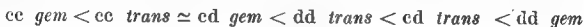
Molecula	$\Delta H_f^{0(38)}$	$\Delta H_a^0$	$\sum_i \varepsilon_i^0$	$SE^0$
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 20,24	674,61	664,62	[0,02]*)
(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	- 30,36	1234,96	1234,66	[0,30]*)
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub>	- 42,61	1797,41	1798,31	[-0,93]*)
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C] <sub>2</sub>	- 54,00	2359,00	2365,78	-6,78
(CH <sub>2</sub> F) <sub>2</sub>	-105,40	693,40	693,06	[ 0,31]*)
(CHF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-207,90	729,50	731,82	-2,32
(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-320,90	776,10	773,02	3,08
(CCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 33,20	548,40	590,26	-11,86
(CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	- 4,07	988,67	988,24	[ 0,43]*)
(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	- 93,90	867,50	865,22	2,26
(CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub>	52,58	1065,42	1073,48	-8,06
[CH(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-181,92	1074,72	1071,30	3,42
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	32,40	3089,60	3087,72	1,88
(CH <sub>2</sub> =CH—CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	20,11	1526,29	1526,52	[-0,23]*)

\*) Valori nesemnificative.

*Etilene substituie*

Energiile de stabilizare ale unor etilene disubstituie sînt prezentate în tabelul 6.23.

Folosind notația *c* pentru grupa atrăgătoare de electroni  $\pi$  (CN) și *d* pentru grupul donor —  $\pi$ (OH) se găsește următoarea ordine de creștere a stabilității :



Tabelul 6.23

Energiiile de stabilizare ale etilenelor disubstituite  
(kcal mol<sup>-1</sup>, 298,15 K)

Olefina	$\Delta H_f^{0(38)}$	$\Delta H_a^0$	$\sum \epsilon_i^0$	SE <sup>0</sup>
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{matrix}$	84,79*)	929,01	913,52	-14,51
$\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CN} \end{matrix}$	81,30	932,50	942,20	-9,70
$\text{CH}_2-\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$	-73,65*)	743,05	733,08	9,97
$\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$	-61,24*)	730,64	731,76	-1,12
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CN} \end{matrix}$	8,92*)	832,68	838,30	-5,62
$\begin{matrix} \text{HO} \\ \text{H} \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CN} \end{matrix}$	3,33*)	838,27	836,98	1,29

\*) Valori semiempirice calculate pe baza energiilor totale ale structurilor optimizate utilizând setul STO 4—31 G.

De aceea, se poate afirma că energia de stabilizare este o bună măsură a efectelor mezomere ale substituenților în funcție de natura și de poziția lor.

### Radicali liberi

Energiile de stabilizare ale unei largi categorii de radicali liberi au fost calculate pe baza expresiei pentru sistemele cu strat închis, cu parametrii Laidler.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 6.24. În cazul carbo-radicalilor (ÖXYZ), energiile de stabilizare relative în raport cu metilul (considerat ca referință) sînt date în ultima coloană.

Deoarece aceste sisteme nu sînt întotdeauna plane, energiile de stabilizare nu pot fi explicate numai în funcție de efecte mezomere. Se observă că radicalii centrați pe atomul de carbon sînt cel mai bine stabiliizați de grupe nesaturate ca vinil sau benzil, de grupe N-alchil și de asemenea de o

Energiiile de stabilizare ale radicalilor liberi (kcal mol<sup>-1</sup>, 298,15 K)

Radical	$\Delta H_f^{0(38)}$	$\Delta H_a^0$	$\sum \epsilon_i^0$	SE <sup>0</sup>	$\Delta SE^0(\dot{\text{C}}\text{H}_3)$
$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	34,30	292,90	294,57	-1,67	0,00
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	25,60	576,70	574,59	2,11	3,78
$\text{CN}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	58,50	500,50	494,00	6,50	8,17
$\text{NH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	37,00	455,30	451,38	3,92	5,59
$\text{CH}_3\text{NH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	30,00	737,40	725,22	12,18	13,85
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	26,00	1016,50	1001,7	14,72	16,39
$\text{OH}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-6,20	393,00	389,87	3,13	4,80
$\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-2,80	664,70	661,06	3,64	5,31
$\text{F}\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-7,90	301,90	303,79	-1,89	-0,22
$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	18,20	859,20	856,63	2,57	4,24
$(\text{CN})_2\dot{\text{C}}\text{H}$	90,27*)	700,53	695,36	5,17	6,84
$(\text{OH})_2\dot{\text{C}}\text{H}$	-44,46*)	490,86	492,91	-2,05	-0,38
$(\text{CN})(\text{NH}_2)\dot{\text{C}}\text{H}$	57,68*)	666,42	653,48	12,94	14,61
$(\text{CN})(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}$	22,31*)	596,29	594,14	2,15	3,82
$(\text{CN})\text{F}\dot{\text{C}}\text{H}$	21,46*)	504,34	507,13	-2,79	-1,12
$\text{F}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	58,26	319,06	323,17	-4,11	-2,44
$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	8,00	1144,50	1140,15	4,35	6,02
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{CN})_2$	82,97	982,93	979,0	3,92	5,59
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})_2$	-56,50	777,90	777,75	0,15	1,82
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{CN})(\text{OH})$	13,06	880,64	878,38	2,26	3,93
$\dot{\text{C}}\text{F}_3$	-112,00	339,60	343,77	-4,17	-2,50
$\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$	19,06	238,60	252,39	-13,79	-12,12
$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	39,40	733,80	720,52	13,28	14,95
$\text{C}_6\text{H}_5-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	47,80	1513,20	1501,12	12,08	13,75
$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$	68,35	429,75	435,91	-6,16	-4,49
$\text{HC}\equiv\text{C}\cdot$	122,00	271,90	287,47	-15,57	-13,90
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot$	78,50	1207,40	1217,67	-10,27	-8,60
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot$	60,90	1054,10	1034,86	19,24	20,91
$\dot{\text{N}}\text{H}_2$	46,00	171,20	183,14	-11,94	-
$\dot{\text{O}}\text{H}$	9,40	102,30	107,83	-5,53	-
$\text{CH}_3\text{O}\cdot$	3,83	382,97	379,02	3,95	-
<i>t</i> -BuO $\cdot$	-21,60	1233,70	1231,17	2,53	-
$\text{CH}_3\text{OO}\cdot$	6,70	439,70	419,06	20,24	-
$\dot{\text{C}}\text{N}$	101,00	182,90	214,00	-31,10	-
$\text{H}\dot{\text{C}}\text{O}$	9,00	273,60	260,35	13,35	-
NO	21,60	151,00	110,69**)	40,31	-
FO	26,00	52,50	48,12***)	4,38	-

\*) Valori semiempirice (nivelul 4-31G).

\*\*)  $\epsilon(\text{N}-\text{O})$  calculat din  $\Delta H_f^0(\text{HNO})$ .\*\*\*)  $\epsilon(\text{F}-\text{O})$  calculat din  $\Delta H_f^0(\text{HOF})$ .

Clasificarea radicalilor liberi în funcție de  $SE^0$  (kcal mol<sup>-1</sup>)

Radical	$SE^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	BDE(RH) <sup>(33)</sup> (kcal mol <sup>-1</sup> )		Tipul
$\dot{C} \equiv N$	-31, 10	120, 80	—	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{C} \equiv CH$	-15, 57	119, 76	—	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{C}Cl_3$	-13, 79	95, 70	ddd	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{N}H_2$	-11, 94	109, 10	—	$\sigma$ , centrat pe N
$C_6H_5\dot{C}$	-10, 27	110, 80	—	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{C}H=CH_2$	-6, 16	108, 00	—	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{O}H$	-5, 53	119, 30	—	$\sigma$ , centrat pe O
$\dot{C}F_3$	-4, 17	106, 40	ddd	$\sigma$ , centrat pe C
$CN\dot{C}HF$	-2, 79	90, 40 <sup>*)</sup>	cd	$\pi$
$OH\dot{C}HOH$	-2, 05	101, 31 <sup>*)</sup>	dd	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{C}H_2F$	-1, 89	101, 00	d	$\sigma$ , centrat pe C
$\dot{C}H_3$	-1, 67	104, 30	—	$\pi$
$CH_3\dot{C}H_2$	2, 11	98, 00	d	$\pi$
$CN\dot{C}HOH$	2, 15	85, 89 <sup>*)</sup>	cd	$\pi$
$\dot{C}H_2OH$	3, 13	93, 97	d	$\sigma$
$\dot{C}H_2NH_2$	3, 92	94, 60	d	$\sigma$
$CH(CN)_2\dot{C}$	5, 17	89, 29 <sup>*)</sup>	cc	$\pi$ , delocalizat
$\dot{C}H_2CN$	6, 50	93, 00	c	$\pi$ , delocalizat
$C_6H_5\dot{C}H_2$	12, 08	87, 90	c	$\pi$ , delocalizat
$CH_3\dot{N}H\dot{C}H_2$	12, 12	87, 00	d	( $\pi$ , delocalizat)
$CN\dot{C}HNH_2$	12, 94	81, 84 <sup>*)</sup>	cd	$\pi$ , delocalizat
$CH_2=CH-\dot{C}H_2$	13, 28	86, 60	—	$\pi$ , delocalizat
$(CH_3)_2\dot{N}C\dot{H}_2$	14, 72	84, 00	d	( $\pi$ , delocalizat)
$C_6H_5\dot{C}$	19, 24	80, 60	—	$\pi$ , delocalizat
$CH_3\dot{O}O\cdot$	20, 64	—	—	$\pi$ , delocalizat
$\dot{N}O$	40, 31	49, 90	—	$\pi$ , delocalizat

\*) Valori semilempirice (nivelul 4—31 G).

substituție captodativă [39] specifică (vezi de exemplu  $(CN)(NH_2)\dot{C}H$ ). După cum se arată în tabelul 6.25, energiile de stabilizare pot fi folosite pentru clasificarea radicalilor liberi în funcție de tipul lor, care corespunde structurii electronice și de aceea configurației lor.

Aceste rezultate pot fi rezumate în modul următor :

$SE^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	Tipul	Configurația
< 0	$\sigma$ , centrat pe atom	piramidală
< 5	$\sigma$ , centrat pe atom sau $\pi$	piramidală plană
> 5	$\pi$ , delocalizat	plană

Este bine cunoscut că viteza de recombinare a radicalilor  $\dot{\text{CN}}$  ( $\text{SE}^0 = -31,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) este foarte mare, în timp ce  $\text{NO}$  ( $\text{SE}^0 = 40,31 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) este un radical persistent. Aceasta conduce la ideea că, în absența efectelor sterice sau polare, noțiunile de stabilitate cinetică sau termodinamică au aceeași semnificație. Cu alte cuvinte, un radical persistent și cu atât mai mult unul stabil trebuie să aibă, în majoritatea cazurilor, o valoare mare a energiei de stabilizare.

Efectul termic al reacției de recombinare a unor specii date sau energia de disociere a legăturii corespunzătoare, ( $\text{BDE}(\text{CC})$ ) pot fi de asemenea analizate în funcție de energiile de stabilizare. După cum se va arăta în exemplele următoare,  $\text{BDE}(\text{CC})$  va fi cu atât mai mare cu cât dimerul este mai stabilizat, iar radicalul corespunzător este mai puțin stabilizat :



$$\begin{array}{llll} \text{SE}^0 & 3,08 & 2 \times (-4,17) & \text{BDE}(\text{CC}) = 96,90 \\ \text{stabilizat} & & \text{destabilizat} & \text{mare} \end{array} \quad (6.41)$$



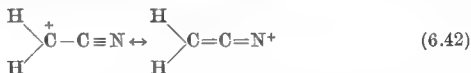
$$\begin{array}{llll} \text{SE}^0 & -41,86 & 2 \times (-13,79) & \text{BDE}(\text{CC}) = 71,20 \\ \text{puternic destabilizat} & & \text{destabilizat} & \text{mică} \end{array}$$

Se poate conchide, contrar opiniei în general acceptate, că  $\text{BDE}(\text{CC})$  nu este măsura adecvată a stabilității unui radical liber centrat pe atomul de carbon.

### Carbocationi

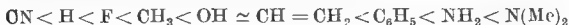
Energiile de stabilizare ale unei serii de carbocationi sînt conținute în tabelul 6.26. Stabilitățile relative în raport cu  $\text{CH}_3^+$  sînt prezentate în ultima coloană. Se poate observa că toți carbocationii, presupuși în general plani, sînt stabiliizați prin efectul mezomer al substituenților, indiferent de natura lor (grupe acceptoare sau donoare de electroni  $\pi$ ).

Opinia recent acceptată [40], conform căreia un grup ca de exemplu  $\text{CN}$  poate stabiliiza un carbocation prin delocalizarea sarcinii pozitive, este ilustrată de următoarele structuri de rezonanță :



Totuși, considerînd  $\text{CH}_3^+$  ca referință, putem presupune că grupele acceptoare destabilizează carbocationii.

Rezultatele din tabelul 6.26 ne permit să ordonăm substituenții în funcție de creșterea influenței stabilizatoare :



Tabelul 6.26

Energiiile de stabilizare ale carbocationilor (kcal mol<sup>-1</sup>, 298,15 K)

Ionul (R <sup>+</sup> )	SE <sup>0</sup> (R <sup>+</sup> )	A(R <sup>+</sup> ) <sup>(38)</sup>	SE <sup>0</sup>	SE <sup>0</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1,87	227,37	30,61	0,00
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,11	193,70	68,06	37,45
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	2,57	172,95	89,27	58,66
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	4,35	159,11	104,89	74,28
FCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1,89	205,23	52,53	21,92
F <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	-4,11	200,62	54,92	24,31
F <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	-4,17	211,46	44,02	13,47
Cl <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	-13,79	202,47	43,39	12,78
NI <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,92	142,97	120,60	89,99
OHCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3,13	175,26	87,52	56,91
CNCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	6,50	250,70	15,45	-15,16
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	13,28	187,48	85,45	54,84
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	12,08	166,03	105,70	75,09
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14,72	131,44	142,93	112,32

După cum era de așteptat, cei mai buni donori  $\pi$  sînt substituenții cu cel mai puternic efect stabilizator.

### Ioni negativi

Tabelul 6.27 conține energiile de stabilizare ale unei serii de ioni negativi și stabilitățile relative ale acestor specii în raport cu CH<sub>3</sub><sup>-</sup> (ultima coloană). Se poate observa că toți substituenții stabilizează CH<sub>3</sub><sup>-</sup>, care apare astfel drept cel mai „destabilizat” anion. Efectele mezomere ale

Tabelul 6.27

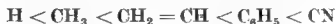
Energiiile de stabilizare ale ionilor negativi (kcal m<sup>0</sup>l<sup>-1</sup>, 298,15 K)

Ion(R <sup>-</sup> )	SE <sup>0</sup> (R <sup>-</sup> )	A(R <sup>-</sup> ) <sup>(38)</sup>	SE <sup>0</sup>	SE <sup>0</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,67	1,80	-29,20	0,00
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,11	<7,80	>-19,42	<9,78
F <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	-4,17	46,40	12,90	42,10
Cl <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	-13,79	33,20	-9,92	19,28
CNCH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,50	34,70	11,87	41,07
(CN) <sub>2</sub> CH <sup>-</sup>	5,17	60,20	36,04	65,24
CN-CHOH <sup>-</sup>	2,15	30,30	3,12	32,32
CH=CH-CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	13,28	12,70	-3,35	25,85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	12,08	20,30	3,05	32,25
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	19,24	41,20	31,11	60,31
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>	-10,26	50,73	11,74	40,34
CN <sup>-</sup>	-31,10	88,10	27,67	56,87



diferitelor grupe nu permit explicarea acestor rezultate, deoarece carb-anionii nu au în general o structură plană. Energia de stabilizare relativ mare a  $\text{FC}_3^-$  poate fi explicată prin efectul inductiv al atomilor de fluor, care permit delocalizarea sarcinii negative pe întregul sistem.

Putem conchide că influența stabilizatoare a substituenților crește în ordinea :



O ultimă remarcă privind datele din tabelul 6.27 se referă la valoarea mare a energiei de stabilizare a anionului ciclopentadienil (comparabilă cu energia de stabilizare a benzenului: 45,8 kcal mol<sup>-1</sup>); aceasta demonstrează caracterul aromatic al anionului  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , în acord cu regula  $4n + 2$  a lui Hückel.

## 6.4. Teoria cuantică a reactivității chimice

### 6.4.1. Considerații generale

Scopul fundamental al fizicii cuantice moleculare este explicarea și prevederea reactivității diverselor specii chimice. În figura 6.21 prezentăm un rezumat al principalelor abordări teoretice ale acestei probleme. Deoarece experiențele implică întotdeauna un ansamblu de molecule, plecăm de la funcția de undă corespunzătoare  $\Psi(a|x, X, t)$ , unde  $a$  este numărul de molecule studiate la momentul  $t$  și  $x, X$  reprezintă coordonatele carteziene asociate electronilor și, respectiv nucleelor. Variabila timp  $t$  este necesară deoarece procesele chimice nu sînt procese staționare ci sînt efectiv dependente de timp. În majoritatea studiilor teoretice dimensiunea problemei se reduce considerînd o reacție elementară care implică numai una sau două molecule. Problema care se pune deci este calculul funcției  $\Psi(x, X, t)$ . O altă simplificare este aceea că sistemul în reacție poate fi descris printr-o serie de soluții staționare ale ecuației Schrödinger independentă de timp. Funcția de undă căutată devine atunci  $\Psi(x, X)$ . În final, aproximația Born-Oppenheimer conduce la separarea mișcărilor electronilor și nucleelor, descrise respectiv de funcțiile de undă  $\Psi(X)$  și  $\Psi_X(x)$ , ultima fiind calculată pentru orice configurație nucleară dată. Metoda Born-Oppenheimer poate fi folosită și pentru sistemele în care separarea mișcării electronilor de a nucleelor nu este permisă. Energia asociată funcției de undă electronice este în mod obișnuit denumită energia potențială a sistemului reactant. Aceasta duce la noțiunea de hypersuprafață de energie potențială, care este corelată cu câmpul de forță aplicat unei configurații nucleare. În funcție de acuratețea lor, suprafețele de energie potențială pot fi folosite fie pentru a determina calea de reacție și mecanismul corespunzător, fie pentru a rezolva ecuația nucleară. Ambele aspecte vor fi analizate în cadrul acestui capitol.

Rezolvarea ecuației nucleare ne permite să introducem timpul ca variabilă explicită. Pentru sisteme foarte simple acest lucru se realizează făcînd apel la metodele mecanicii cuantice. Se poate de asemenea aplica

o tratare clasică, în care nucleele nu mai sînt considerate particule cuantice ci clasice, în mișcare pe hipersuprafața de energie potențială. Ambele tratări conduc la noțiunea de probabilitate de reacție, corelată cu constanta de viteză a reacției prin următoarea ecuație dedusă în cadrul mecanicii statistice :

$$k \text{ (statistic)} = \int \text{probabilitate} \times \text{densitatea stării}$$

În acest mod, se pot obține rezultate care descriu evoluția sistemului în ansamblu. Pe lângă aceasta, constantele de viteză calculate sînt dependente de temperatură.

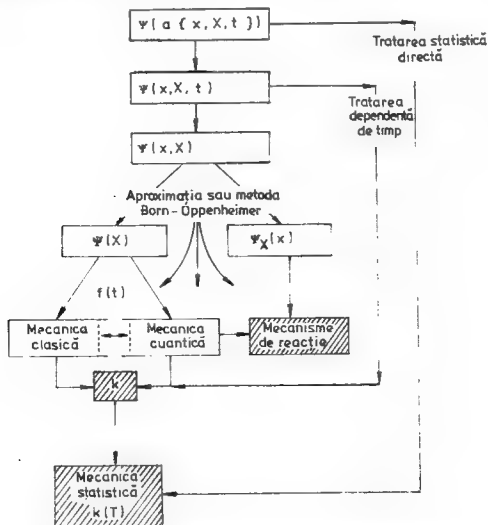


Fig. 6.21. — Rezumat al abordărilor teoretice ale reactivității chimice.

În acest capitol vom considera atât problema calculului constantei de viteză cit și problema determinării mecanismelor de reacție. O privire istorică asupra diverselor tratări teoretice ale reactivității chimice poate fi găsită în alte cărți [41].

#### 6.4.2. Calculul constantei de viteză

Dintre principalele metode de calcul ale constantei de viteză a unei reacții chimice vom aborda aici numai două, bazate pe teoria stării de tran-

ziție (TST) și pe teoria ciocnirilor. Totuși vom discuta și modul de abordare cuantic și statistic. Să reamintim întâi câteva aspecte ale reacțiilor chimice.

#### 6.4.2.1. Considerații generale privind reacțiile chimice

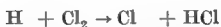
Există în general patru moduri de producere a reacțiilor chimice. Cel mai simplu este acela de a încălzi amestecul de reacție. Prin încălzire înțelegem orice operație care aduce amestecul de reacție la o temperatură superioară lui zero absolut. În consecință, putem denumi acest tip de reacții ca *reacții termochimice*.

Anumite reacții se produc la electrozi cu ajutorul unui câmp electric, astfel de reacții se numesc *electrochimice*. Altele se produc sub acțiunea radiațiilor; acestea sînt reacțiile *radiochimice*. Reacțiile produse sub acțiunea radiațiilor UV sau a luminii vizibile sînt denumite reacții *fotochimice*. În ultimii ani a devenit posibilă producerea reacțiilor prin experimente cu *fascicule moleculare*. Acest nou tip de reacții se pretează în special interpretărilor teoretice.

Trebuie să reamintim, de asemenea, că nu există un raport direct între mecanismul unei reacții și stoechiometria ei. Atunci cînd scriem :



pentru reacția fotochimică între clor și hidrogen, nu dăm nici o indicație despre mecanismul reacției, care ar fi mult mai bine sugerat scriind :



De fapt această reacție în lanț conduce la un randament cuantic mediu de ordinul a o sută de mii. Aceasta înseamnă că un singur foton declanșează, în medie, formarea a 100 000 molecule de acid clorhidric. Lungimea medie a lanțului inițiat de un singur foton este de aceea de circa 100 000 etape. Fiecare proces constind într-o ciocnire între un atom și o moleculă sau între o moleculă și un foton poate fi denumit proces elementar (sau simplu, proces) al reacției complete. Scopul principal al acestui capitol este de a explica în ce mod se poate calcula constanta de viteză a acestor procese.<sup>1</sup>

Pentru a completa analiza mecanismului de reacție putem spune că pereții vasului ce conține moleculele reactante joacă un rol important. Ei permit recombinarea speciilor active, respectiv a atomilor de H și Cl conform proceselor :



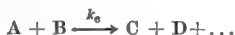
În plus impurități ca de pildă  $O_2$  pot de asemenea contribui la întreruperea lanțului.



Acest exemplu simplu arată că, înainte de a face apel la mecanica ondulatorie pentru a studia o reacție chimică, este necesar să dispunem de anumite informații privind mecanismul ei, bazate pe o interpretare corectă a multor rezultate experimentale.

#### 6.4.2.2. Teoria stării de tranziție

Fie un proces bimolecular :



care are loc în fază gazoasă.

Viteza  $v$  a reacției este, prin definiție :

$$v = \frac{d[C]}{dt} \quad (6.43)$$

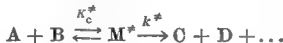
unde  $[C]$  este concentrația moleculelor  $C$ . Teoria cinetică conduce la ecuația :

$$v = k_c [A] [B] \quad (6.44)$$

unde  $k_c$  este constanta de viteză a procesului bimolecular, exprimată în unități de concentrație.

În timpul ciocnirii între moleculele  $A$  și  $B$  se formează un anumit „complex activat”  $M^*$ . Ipoteza stării de tranziție [42] constă în faptul că o stare a acestui complex are un timp de viață suficient de lung pentru a fi în echilibru termodinamic cu reactanții.

Se poate de aceea scrie :



Dacă prin  $k^*$  notăm constanta de viteză a descompunerii complexului activat (sau complexul de tranziție) viteza reacției poate fi scrisă ca :

$$v = k^* [M^*] \quad (6.45)$$

Fie  $K_c^*$  constanta de echilibru a procesului care conduce la formarea complexului activat :

$$K_c^* = \frac{[M^*]}{[A] [B]} \quad (6.46)$$

Considerînd ultimele două ecuații este ușor de văzut că :

$$v = k^* K_c^* [A] [B] \quad (6.47)$$

Ținînd seama de ecuația (6.44) obținem în final :

$$k_c = k^* K_c^* \quad (6.48)$$

Calculul lui  $k_c$  se reduce la calculul  $k^*$  și  $K_c^*$ . Vom discuta aceste două tipuri de calcule separat, însă, înainte de a o face, vom adăuga două observații. În primul rînd, dacă reacția este reversibilă ar trebui luat în considerare și procesul invers :



dar, deoarece în orice caz la începutul reacției concentrațiile lui C și D sînt zero, acest proces este neglijabil. De aceea calculul pe care îl dezvoltăm în continuare este aplicabil și în cazul în care reacția este reversibilă, dar este la început.

În al doilea rînd, am neglijat perturbarea produsă de dispariția lui  $M^*$  prin procesul :



Diferiți autori [43] au arătat că această aproximație este în general convenabilă.

Eyring [44] a calculat  $k^*$ , constanta de viteză a descompunerii complexului activat în produși finali. El a arătat că, în primă aproximație  $k^*$  este dat de expresia :

$$k^* = \frac{kT}{h} \quad (6.49)$$

unde prin  $k$  s-a notat constanta lui Boltzmann (deducerea acestei expresii și alte detalii asupra teoriei stării de tranziție au fost date de Daudel [45]). De aceea,  $k^*$  este independent de natura complexului activat. Specificitatea unei anumite constante de viteză  $k_c$  rezidă în valoarea lui  $K_c^*$ .

$K_c^*$  este o constantă de echilibru care poate fi exprimată cu ajutorul funcțiilor de partiție. Într-adevăr e ușor de arătat că :

$$K_c^* = \frac{[M^*]}{[A] [B]} = K_p^* (R'T)^{-\Delta v^*} \quad (6.50)$$

unde  $K_p^*$  este constanta de echilibru în unități de presiune,  $R'$  este constanta gazelor în litri-atmosfere iar  $\Delta v^*$  este variația numărului de moli în procesul care conduce la complexul activat (aici  $\Delta v = -1$ ).

După cum s-a arătat în paragraful 4.2.6., putem scrie<sup>\*)</sup>:

$$K_p^* = \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left[ \frac{-\Delta U^{0*}(0)}{RT} \right] \quad (6.51)$$

unde  $\Delta U^{0*}(0)$  este energia de formare a lui  $M^*$  la 0 K din A și B :

$$\Delta U^{0*}(0) = N\Delta\varepsilon^* = N(\varepsilon_{0M^*} - \varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0B}) \quad (6.52)$$

Reamintim că nivelul energetic fundamental al fiecărei specii conține energia de nul :

$$\varepsilon_{0j} = (\text{ZPE})_j + u_{0j} \quad (6.53)$$

Astfel, se poate vedea imediat că :

$$K_c^* = \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left( - \frac{\Delta\varepsilon^*}{kT} \right) R' T \quad (6.54)$$

Mărimea  $\Delta\varepsilon^*$  este „denumită” bariera de energie potențială la 0 K. În acest mod se obține ecuația fundamentală a teoriei stării de tranziție :

$$k_c = \frac{kT}{h} \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left( - \frac{\Delta\varepsilon^*}{kT} \right) R' T \quad (6.55)$$

care se referă la o stare standard ( $p = 1$  atm). Constanta de viteză  $k_c$  poate fi scrisă și în forma mai generală :

$$k_c = \frac{kT}{h} \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left( - \frac{\Delta\varepsilon^*}{kT} \right) \left( \frac{R' T}{P} \right)^{m-1} \quad (6.56)$$

unde  $m$  este ordinul global de reacție iar  $P$  este presiunea (în general considerată 1 atm).

Această expresie este în special utilă pentru definirea unităților pentru  $k_c$ .

Este de asemenea ușor de arătat că :

$$k_p = \frac{kT}{h} \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left( - \frac{\Delta\varepsilon^*}{kT} \right) (P)^{1-m} \quad (6.57)$$

<sup>\*)</sup> În această expresie numărul lui Avogadro este introdus implicit în funcția de partiție pentru translație.

sau, formal, dacă  $P = 1$  atm.

$$k_p = \frac{kT}{h} \frac{f_M^*}{f_A f_B} \exp \left( - \frac{\Delta \epsilon^*}{kT} \right) \quad (6.58)$$

Să exprimăm acum constantele de viteză în funcție de  $\Delta H^*$  și  $\Delta S^*$ .  
Putem scrie :

$$k_p = \frac{kT}{h} K_p^* \quad (6.59)$$

dar :

$$K_p^* = \exp \left( - \frac{\Delta G_p^{0*}}{RT} \right) \quad (6.60)$$

Astfel urmează că :

$$k_p = \frac{kT}{h} \exp \left( - \frac{\Delta G_p^*}{RT} \right) \quad (6.61)$$

și

$$k_e = \frac{kT}{h} \exp \left( - \frac{\Delta G_p^*}{RT} \right) RT \quad (6.62)$$

(Am eliminat indicele  $^0$  pentru comoditate și vom proceda la fel în continuare). Forma explicită a lui  $\Delta G_p^*$ ,  $\Delta H_p^*$  și  $\Delta S_p^*$  este ușor de dedus pe baza relațiilor (6.51), (6.52) și (6.60) :

$$\Delta G_p^* = - RT \ln k_p^* \quad (6.63)$$

$$\Delta G^* = N \Delta \epsilon^* - RT \ln \frac{f_M^*}{f_A f_B} \quad (6.64)$$

Pe de altă parte :

$$\Delta H_p^* = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k_p}{\partial T} \right)_p \quad (6.65)$$

$$\Delta H_p^* = RT^2 \left[ \frac{\partial \ln (f^*/f_A f_B)}{\partial T} \right]_p + N \Delta \epsilon^* \quad (6.66)$$

În final :

$$\Delta S_p^* = \frac{\Delta H_p^* - \Delta G_p^*}{T} \quad (6.67)$$

și

$$\Delta S_p^* = R \ln \frac{f^*}{f_A f_B} + RT \left[ \frac{\partial \ln (f^*/f_A f_B)}{\partial T} \right]_p \quad (6.68)$$

Astfel entropia de activare depinde numai de funcțiile de partiție, dar entalpia de activare depinde în principal de bariera de potențial la 0 K.

Constantele de viteză  $k_p$  și  $k_c$  pot fi scrise în forma :

$$k_p = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_p^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^*}{R}\right) \quad (6.69)$$

și, respectiv :

$$k_c = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H_p^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_p^*}{R}\right) R' T \quad (6.70)$$

Se poate arăta ușor că [46] :

$$a) \quad \Delta H_p^* = \Delta H_c^* + \Delta v^* R T = \Delta U_c^* + 2 \Delta v^* R T \quad (6.71)$$

unde  $U_c^*$  este bariera de activare la temperatura  $T$  pentru concentrațiile exprimate în molarități :

$$\Delta U_c^* = \Delta U^*(T) = N \Delta \epsilon^* + \Delta[U(T) - U(0)]^* \quad (6.72)$$

$$b) \quad \Delta S_p^* = \Delta S_c^* + R \Delta v^* \ln(R' T) \quad (6.73)$$

deci pentru o reacție de ordinul doi :

$$k_c = \frac{kT}{h} e^2 \exp\left(-\frac{\Delta U^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_c^*}{R}\right) \quad (6.74)$$

Vom deduce acum expresiile explicite ale parametrilor Arrhenius  $E_a$  și  $A$ , obținuți în general considerind concentrațiile molare :

$$E_a = E_c; \quad A = A_c$$

Introducând (6.62) în bine cunoscuta relație :

$$E_c = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k_c}{\partial T} \right)_p \quad (6.75)$$

se obține :

$$E_c = RT^2 \left[ \frac{1}{T} + \frac{\Delta G_p^*}{RT^2} - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \Delta G_p^*}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{T} \right] \quad (6.76)$$

și deoarece :

$$\left( \frac{\partial \Delta G_p^*}{\partial T} \right)_p = -\Delta S_p \quad (6.77)$$

ecuația (6.76) devine :

$$E_c = 2 RT + \Delta H_p^* \quad (6.78)$$



În final, utilizînd (6.71) cu  $\Delta v^* = -1$ , se găsește :

$$E_c = \Delta U_c^* \quad \text{sau} \quad E_c = \Delta U^*(T) \quad (6.79)$$

Mai explicit :

$$E_c = N\Delta\epsilon^* + \Delta[U(T) - U(0)]^* \quad (6.80)$$

sau :

$$E_c = N\Delta u_0^* + \Delta(ZPE)^* + \Delta[U(T) - U(0)]^* \quad (6.81)$$

Putem distinge trei tipuri de „energii de activare” :

(a) Energia de activare reală, adică energia experimentală de activare Arrhenius,  $E_c$ , care este egală cu  $\Delta U^*(T)$ ,

(b) Bariera de activare la 0 K,  $\Delta\epsilon^*$ , care diferă de  $E_c$  prin termenul de corecție termică și, în cele din urmă,

(c) Bariera de potențial la 0 K, care nu conține termenul de corecție ZPE.

Considerînd concentrațiile exprimate în unități de presiune, energia de activare Arrhenius se va scrie :

$$E_p = E_c - RT \quad (6.82)$$

sau, mai explicit :

$$E_p = N\Delta u_0^* + \Delta(ZPE)^* + [U(T) - U(0)]^* - RT \quad (6.83)$$

Desigur am putea defini și entalpiile de activare corespunzătoare, dar nu prea sînt utilizate. Nu vom da aici detalii de calcul privind evaluarea corecțiilor termice și ZPE. Este de remarcat faptul că proprietățile termodinamice ale stării de tranziție se calculează fără a ține seama de frecvența de vibrație imaginară corespunzătoare mișcării în lungul coordonatei de reacție. În final o expresie explicită pentru factorul preexponențial al ecuației Arrhenius se poate deduce din relațiile (6.74) și (6.79) :

$$A_c = \frac{kT}{h} e^2 \exp\left(\frac{\Delta S_c^*}{R}\right) \quad (6.84)$$

sau, utilizînd ecuația (6.73) :

$$A_c = \frac{kT^2}{h} R' e^2 \exp\left(\frac{\Delta S_p^*}{R}\right) \quad (6.85)$$

Expresia corespunzătoare pentru  $A_p$  se obține din (6.69), (6.71) și (6.82) :

$$A_p = \frac{kT}{h} e \exp\left(\frac{\Delta S_p^*}{R}\right) \quad (6.86)$$

Ecuația (6.81) arată că energia de activare depinde în principal de bariera de activare  $\Delta U_0^*$ , care poate fi calculată numai prin metodele „*ab initio*” ale chimiei cuantice. De aceea calculul barierelor de potențial reprezintă o problemă centrală în cadrul teoriei stării de tranziție. Să considerăm

acum exemplul clasic al reacției de schimb izotopic :



în care D semnifică deuteriul. În timpul ciocnirii se formează un complex activat care conține trei nuclee și trei electroni. Fie  $r_1$  și  $r_2$  distanțele de la unul dintre nuclee, de exemplu H, la ceilalți doi, D<sub>1</sub> și respectiv, D<sub>2</sub> și  $\theta$  unghiul dintre vectorii  $r_1$  și  $r_2$ . În cadrul aproximației Born-Oppenheimer putem calcula energia electronică  $u$  a sistemului ca o funcție de  $r_1$ ,  $r_2$  și  $\theta$ . Se poate găsi forma contururilor izoenergetice pentru  $\theta = 180^\circ$  folosind o metodă propusă de Eyring care introduce un parametru empiric (detalii ulterioare sînt date de Daudel [45]); se obțin două gropi de potențial (una pentru o valoare mare a lui  $r_1$ , cealaltă pentru o valoare mare a lui  $r_2$ ), separate printr-un deal. Eyring propune argumente care conduc la concluzia că pentru alte valori ale lui  $\theta$  dealul este mai înalt. De aceea pentru a trece clasic de la reactanți ( $\text{H} + \text{D}_2$ ) la produși ( $\text{DH} + \text{D}$ ) energia electronică a sistemului trebuie să depășească vârful dealului. În timpul ciocnirii, energia totală a reactanților este constantă; astfel cînd energia electronică crește, energia cinetică asociată nucleelor trebuie să scadă. Starea corespunzătoare acestui vîrf trebuie să aibă un timp de viață relativ lung. Acesta este motivul pentru care se presupune că acest vîrf corespunde complexului activat.

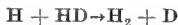
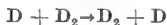
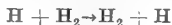
Contribuția energiei electronice la bariera de potențial reprezintă înălțimea șei. După cum s-a arătat anterior pentru a obține energia de activare reală trebuie să luăm în considerare energia de vibrație a nucleelor la 0 K și corecțiile termice atît pentru starea de tranziție cit și pentru reactanți.

Formula (6.55) poate fi îmbunătățită luînd în considerare efectul tunel și coeficientul de transmisie  $\eta$ . Formula :

$$k^* = \frac{kT}{h}$$

a fost obținută presupunînd că  $n = 1$ , ceea ce echivalează cu a spune că toate ciocnirile ce conduc la starea de tranziție conduc și la produși finali.

Introducînd toate aceste îmbunătățiri și calculînd diferite funcții de partiție, Eyring a calculat constantele de viteză pentru reacțiile :



Tabelul 6.28 compară rezultatele calculelor cu măsurătorile experimentale.

Concordanța este surprinzător de bună și conferă încredere în teoria stării de tranziție. Acesta este de fapt motivul pentru care această teorie a fost larg utilizată.

Tabelul 6.28

Constantele de viteză teoretice și experimentale pentru câteva reacții elementare ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

Reacția		300 K	1000 K
$\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	calculat	$7,3 \times 10^7$	$1,5 \times 10^{12}$
	experimental	$9 \times 10^7$	$2 \times 10^{12}$
$\text{D} + \text{D}_2 \rightarrow \text{D}_2 + \text{H}$	calculat	$3 \times 10^7$	$0,76 \times 10^{12}$
	experimental		$1,2 \times 10^{12}$
$\text{H} + \text{HD} \rightarrow \text{H}_2 + \text{D}$	calculat	$2,2 \times 10^7$	$0,52 \times 10^{12}$
	experimental		$0,68 \times 10^{12}$

Înainte de a încheia această scurtă descriere a teoriei stării de tranziție, vom da două dintre diversele expresii care au fost propuse pentru „factorul de tunelare” ( $1 + t$ ). În 1932 Wigner [47] a propus o metodă care este o primă aproximație aplicabilă oricărei forme de curbă a energiei potențiale. Corecția cuantică a lui Wigner pentru o vibrație cu frecvența imaginară  $i\nu_i^*$  este dată de :

$$(1 + t) = 1 + \frac{(\hbar \nu_i^* / RT)^2}{24} \quad (6.87)$$

Studii recente [48] au confirmat valabilitatea corecțiilor lui Wigner pentru reacțiile cu transfer de proton. Ținând seama de corecțiile pentru efectul tunel, parametrii lui Arrhenius devin :

$$E_a(t) = E_a - RT \frac{(\hbar \nu_i^* / kT)^2}{12} \left[ 1 + \frac{\hbar \nu_i^* / kT}{24} \right]$$

$$A(t) = -A \left[ 1 + \frac{(\hbar \nu_i^* / kT)^2}{24} \exp \left( \frac{E_a(t) - E_a}{RT} \right) \right]$$

O corecție mai precisă a fost propusă de Bell [49] pentru o curbă de potențial de formă parabolică. Christov [50] a dat o deducere a formulei propusă de Bell :

$$(1 + t) = \frac{\theta}{\sin \theta} \exp [\cotg \theta (1 - \theta)] \quad (6.88)$$

unde :

$$\theta = \frac{\pi T_c}{2T} \quad (6.89)$$

$T_c$  fiind temperatura critică definită ca :

$$T_c = \frac{\hbar \nu_t^*}{\pi k} \quad (6.90)$$

În conformitate cu rezultatele lui Cristov, comportarea clasică se menține atâta timp cît temperatura este mai mare decît dublul lui  $T_c$ . Un efect tunel mare apare pentru temperaturi mai mici decît  $T_c/2$ ; sub  $T_c/2$  este necesară o tratare cuantică completă.

Goldanskii a introdus o altă definiție a temperaturii caracteristice pentru efectul tunel bazată nu pe frecvența imaginară (adică pe curbura drumului de reacție la starea de tranziție) ci pe înălțimea ( $\Delta \epsilon^*$ ) și lărgimea ( $d$ ) a barierei [51] :

$$T_g = \frac{\hbar}{k\pi d} \sqrt{\left(\frac{\Delta \epsilon^*}{2\mu}\right)} \quad (6.91)$$

unde  $\mu$  este masa redusă a particulei care trece prin barieră. Ținînd seama de această corecție, parametrii Arrhenius devin :

$$E_a(t) = E_a - RT (1 - \theta \operatorname{ctg} \theta)$$

$$A(t) = A \frac{\theta}{\sin \theta} \exp [\operatorname{ctg} (\theta - 1)]$$

Pentru o barieră strict parabolică ambele temperaturi  $T_c$  și  $T_g$  vor coincide.

#### 6.4.2.3. Teoria ciocnirilor

##### *Experiențe cu fascicule moleculare*

Pentru scopuri teoretice, modul cel mai bun de a genera o reacție chimică este de a realiza o ciocnire între o moleculă ce are o viteză dată, caracterizată prin numere cuantice de rotație, vibrație și electronice cunoscute, și o altă moleculă, descrisă cu aceeași precizie. Fasciculele moleculare permit realizarea efectivă a acestor condiții foarte bune [52].

Reacția este produsă într-o cameră mare unde se creează un vid înalt. Camera conține doi generatori mobili de fascicule moleculare, plasați astfel încît unghiul dintre ei poate fi ales. Dacă este vorba de molecule neutre se utilizează difuzia termică. Pentru fascicule ionice se utilizează acceleratori de ioni. Ei prezintă un avantaj important deoarece produc fascicule ionice în care toți ionii posedă aproximativ aceeași viteză. Pentru molecule neutre trebuie introduse filtre de viteză dacă se urmărește obținerea unui fascicul monocinetic. În camera respectivă se introduc de asemenea cîțiva detectori mobili, care permit măsurarea distri-

buției unghiulare a produșilor. Dacă se lucrează cu ioni se utilizează spectrometre de masă pentru a măsura viteza produșilor.

De exemplu, pentru a studia reacția :



este nevoie de detectori chimici. Un detector de tungsten este capabil să extragă un electron atit din K, cit și din KBr. Pe de altă parte, un detector confecționat dintr-un aliaj de tungsten și platină ce conține 8% tungsten nu reacționează cu KBr dar reacționează cu K. Un contor electronic, cuplat cu detectorul de tungsten permite numărarea atit a K, cit și a KBr. Un contor electronic cuplat cu un detector de platină va număra numai K. Prin diferență, se poate determina numărul de molecule KBr produse.

În figura 6.22 se prezintă distribuția unghiulară a KBr într-o experiență cu fascicule moleculare încrucișate, în care fasciculele de K și Br<sub>2</sub> sînt produse prin termodifuzie la 686 și respectiv 314 K, unghiul între fascicule fiind de 90°. Detalii privind fasciculele moleculare sînt prezen-

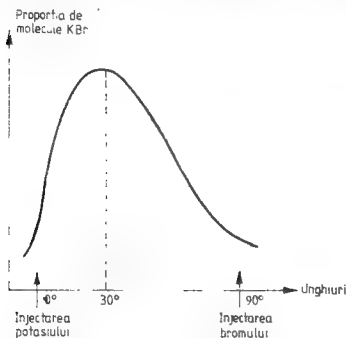


Fig. 6.22. — Distribuția unghiulară KBr într-un experiment cu fascicule încrucișate.

tate în literatură [53]. Din acest tip de experiențe secțiunea eficientă a reacției poate fi măsurată pentru orice unghi de difuzie.

### *Aproximația semiclastică*

O tratare completă a ciocnirilor moleculare în cadrul mecanicii ondulatorii rămîne o problemă foarte dificilă. Deoarece nucleele sînt grele comparativ cu electronii, se adoptă de obicei o tratare semiclastică. Ea constă în calculul suprafeței de energie potențială a moleculei în ciocnire considerată ca o supermoleculă. Potențialul se introduce în hamiltonianul mecanicii clasice și traiectoriile nucleelor sînt calculate în funcție de condițiile inițiale. Astfel de calcule permit evaluarea vitezei de reacție pentru condiții experimentale date.

Pentru a ilustra acest procedeu, vom considera încă odată reacția :



Într-o primă etapă vom calcula energia potențială a sistemului HDH ca funcție de trei distanțe interatomice :

$$\text{H}^{(1)}\text{H}^{(2)} = R_1; \quad \text{H}^{(1)}\text{D} = R_2; \quad \text{H}^{(2)}\text{D} = R_3$$

Astfel de calcule pot fi realizate utilizând un mare număr de configurații, construite pe un set de bază de funcții atomice suficient de mare. O astfel de bază se poate construi din orbitalii de tipul  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ , asociați cu fiecare nucleu. Este interesant de remarcat că un astfel de calcul confirmă ipoteza lui Eyring (§6.4.2.2), care presupune că punctul din șea corespunde unei structuri liniare a sistemului  $\text{H}_2\text{D}$ .

A doua etapă a acestui procedeu constă în introducerea funcției  $u$  ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ) obținută, în hamiltonianul mecanicii clasice. De fapt, calculele anterioare nu generează funcția  $u$  însăși ci un set de valori numerice ale lui  $u$  pentru un set de valori ale celor trei distanțe  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ . De aceea trebuie să găsim o funcție analitică, care să fiteze cit se poate de bine diferitele valori numerice obținute prin metoda interacției configuraționale,

Hamiltonianul clasic poate fi scris :

$$H = \frac{1}{2\mu_{\text{HH}}} \sum_{i=1}^{i=3} P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{\text{D,HH}=4}} \sum_{i=4}^{i=6} P_i^2 + \frac{1}{2M} \sum_{i=7}^{i=9} P_i^2 + (Q_1, Q_2, \dots, Q_9) \quad (6.92)$$

unde  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  sint coordonatele relative ale unui atom de hidrogen față de celălalt  $Q_4$ ,  $Q_5$ ,  $Q_6$  coordonatele lui D față de centrul de greutate al  $\text{H}_2$  și  $Q_7$ ,  $Q_8$ ,  $Q_9$  coordonatele centrului de greutate al moleculei. Prin  $\mu$  s-au notat masele reduse iar prin  $P_i$  momentele conjugate.

Ecuatiile clasice sint :

$$\begin{aligned} \frac{dQ_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial P_i} \\ \frac{dP_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\frac{\partial u}{\partial Q_i} \end{aligned} \quad (6.93)$$

Rezolvindu-le pentru un set de condiții inițiale se obțin traiectoriile corespunzătoare ale nucleelor.

Figura 6.23 arată un rezultat tipic [54]. Distanța  $R_1$  corespunzătoare lui  $\text{H}_2$  oscilează în timpul apropierii lui D. Molecula HD se formează dintr-odată și distanța corespunzătoare  $R_2$  oscilează. Distanțele  $R_1$  și  $R_3$  cresc, arătînd că un atom de hidrogen se îndepărtează de noua moleculă HD obținută. Această figură corespunde condițiilor inițiale care conduc la formarea HD; ele sint condițiile de reacție care conduc la produșii finali.

În mod evident alte condiții conduc numai la o ciocnire elastică, molecula de  $H_2$  fiind perturbată un timp scurt dar nu afectată. Figura 6.24 prezintă un astfel de caz.

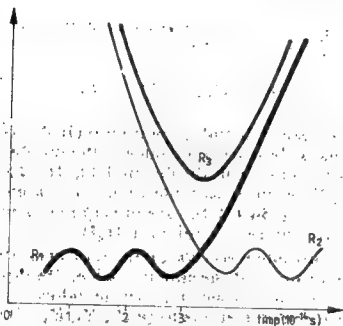


Fig. 6.23. — Traectorie tipică pentru ciocnirea  $D + H_2$ .

Cea de a treia etapă constă în calculul probabilității reacției, luând în considerare toate condițiile inițiale posibile și condițiile experimentale.

Înainte de a discuta aceasta, trebuie să adăugăm o remarcă importantă. Analiza figurii 6.24 arată că reacția are loc într-un timp foarte

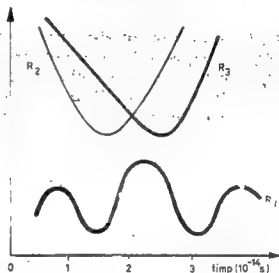


Fig. 6.24. — Ciocnirea elastică  $D + H_2$ .

scurt (de ordinul a  $10^{-14}$  s). În acest interval, complexul activat *nu poate* fi în echilibru termodinamic cu reactanții. Este imposibil să scriem funcțiile de partiție pentru starea de tranziție. De aceea, ipoteza lui Eyring și Polanyi care presupune că o stare a acestui complex are un timp de viață suficient de lung pentru a fi în echilibru termodinamic cu reactanții, nu este valabilă. Teoria stării de tranziție este *incorectă* în cazul acestei reacții. Vom discuta mai târziu în detaliu consecințele acestei observații foarte importante.

Revenind la cea de a treia etapă a tratării semiclasice, trebuie să calculăm probabilitatea reacției. În acest scop Karplus, Porter și Sharma [54] au folosit metoda Monte Carlo. Cu alte cuvinte ei au generat stochastic un set de condiții inițiale, au calculat traiectoriile și raportul dintre numărul traiectoriilor care duc la reacție și numărul total al acestora. Este convenabil să exprimăm probabilitatea de reacție  $P_r$  ca o funcție de parametrul de impact  $b$  al ciocnirii, viteza relativă  $V_R$  și numerele cuantice de rotație și vibrație  $J$  și  $v$  care descriu starea inițială a moleculei de hidrogen.

Putem scrie :

$$P_r(V_R, J, v, b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(V_R, J, v, b)}{N(V_R, J, v, b)} \quad (6.94)$$

unde  $N$  este numărul total de traiectorii care corespund unei alegeri a variabilelor  $V_R, J, v, b$  iar  $N_r$ , numărul de traiectorii reactive. Secțiunea eficace totală de reacție  $S_r$  se obține ușor din ecuația :

$$S_r(V_R, J, v) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P_r(V_R, J, v, b) b db \quad (6.95)$$

Etapă finală este calculul vitezei de reacție din secțiunea eficace de reacție. În mod evident procedeul de calcul al vitezei va depinde de condițiile experimentale. Dacă se folosește difuzia termică fără filtru de viteze, trebuie să introducem o distribuție maxwelliană pentru viteze și o distribuție Boltzmann pentru starea de rotație-vibrație. În aceste condiții constanta de viteză  $k_c(t)$  se poate scrie:

$$\begin{aligned} k_c(t) = Q_{Jv}^{-1} & \left[ \sum_{J,J} f_J(2J+1) \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{kT}\right) \times \right. \\ & \times N_A \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{DHH}}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty S_r(V_R, J, v) \times \\ & \left. \times \exp\left(-\frac{\mu_{D,HH} V_R^2}{2kT}\right) V_R^3 dV_R \right] \quad (6.96) \end{aligned}$$

unde  $Q_{Jv}$  reprezintă funcția de partiție de rotație-vibrație,  $f_J$  este ponderea statistică a stării  $E_{v,J}$ ,  $S_r(V_R, J, v)$  — secțiunea eficace de rotație și  $N_A$  — numărul lui Avogadro care se introduce pentru ca  $k_c(T)$  să fie exprimat în  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Urmind procedeul descris mai sus, Karplus, Porter și Sharma au obținut o serie de rezultate interesante. Se observă de exemplu, că reacția nu are loc sub un anumit prag relativ de energie, evaluat la 5,69 kcal



mol<sup>-1</sup>. În plus, valoarea calculată pentru  $k_c(T)$  este bine reprezentată între 300 și 1 000 K prin relația :

$$k_c(T) = A_c \exp \left( \frac{-E_c}{RT} \right) \quad (6.97)$$

cu :

$$E_c = 7,435 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_c = 4,334 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aceste rezultate sînt în foarte bun acord cu rezultatele experimentale :

$$E_c = 7,5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$A_c = 5,4 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Teoria și experimentul conduc la o energie de activare de 7,5 kcal mol<sup>-1</sup>. Este interesant de adăugat că acest rezultat corespunde folosirii unei suprafețe de energie potențială pentru care :

$$N\Delta u_0^* = 9,13 \text{ kcal mol}^{-1}$$

și

$$N\Delta \varepsilon^* = 8,85 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aceste rezultate subliniază faptul că pragul de reacție, barierele de potențial și energia de activare nu sînt noțiuni identice. Să notăm de asemenea că, folosind aceeași suprafață de energie potențială, teoria vitezelor absolute conduce la o energie de activare de 8,812 kcal mol<sup>-1</sup> valoare foarte apropiată de bariera corectată pentru  $\Delta$  (ZPE).

#### *Tratarea cuanto-mecanic*

Considerăm acum o tratare mai completă, cuanto-mecanică pentru a putea aprecia importanța aproximației semiclasice introdusă anterior. De fapt un calcul complet cuanto-mecanic pentru o reacție de schimb cu o ciocnire care are loc în spațiul tridimensional nu există încă în literatură. Karplus [55] a considerat cazul simplificat al unei ciocniri liniare pe o suprafață de energie potențială simplificată. Figura 6.25 arată o comparație între probabilitățile de reacție calculate pentru procesul :



în cadrul tratării cuanto-mecanice (curba QM) și cele obținute prin tratare semiclasică (curba CM). Se observă că pragul reacției apare la o valoare mai mică a energiei în cadrul tratării cuantomecanice, datorită bine cunoscutului efect tunel. În plus, curba QM are un minim care nu apare pe curba CM și ar putea corespunde unui fenomen de rezonanță.

Totuși cele două curbe au în linii mari același aspect, fapt care arată că tratarea semiclastică nu este chiar atât de rea. Aceasta și pentru că, la ora actuală este singura metodă care poate fi aplicată pentru reacțiile între molecule de real interes pentru chimist.

Tabelul 6.29

Constantele de viteză cuantice și semiclasice pentru reacția  $H + H_2$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

$T$	$k_{\text{clas}} \times 10^{-11}$	$k_{\text{cuant}} \times 10^{-11}$
300	0,0025	0,029
400	0,051	0,31
500	0,32	1,54
900	9,56	18

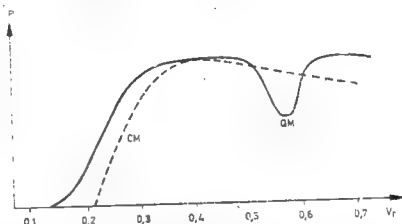


Fig. 6.25. — Probabilități de reacție pentru  $D + H_2 \rightarrow DH + H$ .

Tabelul 6.29 prezintă efectele cantitative care decurg din efectul tunel. Se observă că diferențele între tratările cuantice și semiclasice nu sînt prea mari, cu excepția temperaturilor joase. Pentru mai multe detalii asupra teoriei cuantice a ciocnirilor moleculare care conduc la reacții poate fi consultat de exemplu articolul lui Michz [56].

#### 6.4.2.4. Asupra valabilității teoriei stării de tranziție

Revenim la problema valabilității teoriei stării de tranziție. Faptul că în timpul ciocnirii a două molecule nu a fost pus în evidență un complex de viață lungă, pare a fi bine stabilit la ora actuală. Un astfel de complex ar putea fi obținut numai dacă suprafața de energie potențială ar prezenta un minim suficient de adînc, ca în reacția :



Experiențele cu fascicule moleculare oferă posibilitatea confirmării rezultatelor teoretice obținute în acest domeniu, deoarece distribuția unghiulară a produșilor în acest tip de experiment ar fi puternic modificată de formarea unui complex de viață lungă.

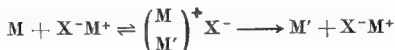
Experiențele cu fascicule moleculare efectuate pentru reacția de schimb



sînt în acord cu rezultatele din teoria ciocnirilor și confirmă faptul că această reacție este în esență una de tip „impulsiv”.

În ceea ce privește reacția atom a unui halogenură alcalină, distribuția unghiulară și viteza produșilor sînt în bună concordanță cu prevederile unui model statistic de genul obișnuit în teoria descompunerii

lor monomoleculare sau a fisiunii nucleare [57]. Datele arată că formarea complexului are loc cu o probabilitate mare la o distanță de 8 Å. Calitativ, structura electronică a complexului poate fi reprezentată prin :



În reacția atom de halogen — moleculă de halogen distribuția unghiulară și energia de translație a produșilor este bine redată printr-un model al complexului oscilant. Acesta are la bază aceleași postulate statistice ca în cazul complexului de viață lungă, dar admite descompunerea complexului cu un timp de viață mediu comparabil cu perioada de rotație. În orice caz, un complex intermediar corespunzând unui minim absolut pe suprafața de energie potențială nu poate fi confundat cu un complex activat din teoria stării de tranziție, care corespunde unui „minimax” pe această suprafață (vezi partea a III-a).

Ca o remarcă generală se poate spune că teoria stării de tranziție nu a fost încă de fapt testată și succesul ei rămîne un mister. Acesta este motivul pentru care diverși cercetători au încercat construirea unei teorii atât de accesibilă ca aceea a lui Eyring, dar în care existența unui complex de ciocnire de viață lungă să nu fie necesară. Christov [41] pleacă de la o formulare cuanto-mecanică diferită de cea a lui Eyring, Walter și Kimball [58]. În cadrul acestei tratări, distribuția reactanților între diferitele nivele de energie (de rotație și de vibrație) este calculată statistic și se obține, pentru fiecare dintre reactanți, probabilitatea de reacție prin sau peste bariera de potențial. În final constanta de viteză se scrie :

$$k = \frac{\chi T}{h} k_i \eta \frac{\tilde{f}_{A,B}}{f_A f_B} e^{-\Delta \epsilon^{*}/RT} \quad (6.98)$$

unde prin  $\chi$  s-a notat constanta lui Boltzmann,  $k_i$  se referă la efectul tunel și  $\tilde{f}_{A,B}$  este funcția de partiție care descrie distribuția reactanților între diferitele grade de libertate, cu excepția celor asociate coordonatei de reacție. În plus  $\Delta \epsilon^{*}$  este înălțimea șei care nu corespunde în mod necesar unui complex de viață lungă. De aceea, această tratare reprezintă o reabilitare a noțiunii de barieră de potențial, care rămîne importantă, chiar dacă nu se formează un complex activat în echilibru termodinamic cu reactanții.

#### 6.4.2.5. Tratarea stochastică

Fie o moleculă browniană menținută într-o groapă de potențial de forțe de natura legăturii chimice sau de forțe intermoleculare. Molecula străbate bariera de potențial ca rezultat al acțiunii forțelor de fond continuu. Din punct de vedere matematic, această situație, care este caracterizată printr-un proces de difuzie într-un câmp de forță, poate fi descrisă de ecuația diferențială stochastică a lui Langevin [60]. Dacă se presupune că mediul ce înconjoară molecula este în echilibru termic, atunci distribuția

vitezelor ( $y$ ) datorită ciocnirilor întâmplătoare este maxwelliană, mișcarea fiind descrisă de următoarele ecuații :

$$dx = y dt \quad (6.99)$$

$$dy = -\beta y dt - \nabla \varphi(X) dt + \left( \frac{2\beta k T}{m} \right)^{1/2} dw \quad (6.100)$$

În ecuația (6.100), primul termen din partea dreaptă provine din forțele intermoleculare la distanță,  $-\beta y$  fiind viscozitatea dinamică pe unitatea de masă, care exprimă scăderea de viteză a moleculelor ca urmare a ciocnirilor întâmplătoare cu particulele mediului. Cel de al doilea termen reprezintă contribuția câmpului de forță intern al moleculelor reactante,  $\varphi(X)$  fiind funcția potențial a lui  $V(X)$  pe unitatea de masă. Ultimul termen provine din forțele de fond continuu, datorate ciocnirilor. Intensitatea acestor forțe determină temperatura reactanților. Aceste forțe interne pot activa moleculele astfel încît să depășească bariera de potențial.

Dacă moleculele sînt imersate într-un fluid, parametrul  $\beta$  poate fi calculat pe baza formulei lui Stokes :

$$\beta = \frac{6\pi a \eta}{\mu} \quad (6.101)$$

pentru un proces monomolecular, unde  $a$  este raza sferei care reprezintă molecula,  $\eta$  este coeficientul de viscozitate iar  $\mu$  — masa redusă a moleculei. În cadrul acestei tratări stochastice, expresia finală a constantei de viteză :

$$k = - \frac{1}{C(t)} \frac{dC(t)}{dt} \quad (6.102)$$

unde  $C(t)$  este concentrația reală a moleculelor de reactant, poate fi scrisă :

$$k = \frac{1}{2\pi\beta} \frac{\prod_i^n v_i^{(R)} v_i^{(*)}}{\prod_i^{n-1} v_i^{(*)}} \exp \left( - \frac{\Delta \epsilon^*}{k T} \right) \quad (6.103)$$

În această expresie,  $v_i$  sînt, respectiv, frecvențele principale ale reactanților ( $v_i^{(R)}$ ) și frecvențele reale de vibrație ale structurii de tranziție ( $v_i^{(*)}$ ). Termenul  $v_i^{**}$  este frecvența imaginară a structurii de tranziție. În final,  $\Delta \epsilon^*$  este diferența de energie între marginea și fundul gropii de potențial la punctul de tranziție.

Expresia lui  $k$  este o generalizare a rezultatului obținut de Kramers pentru cazul monodimensional [61]. Tratarea este însă valabilă, numai dacă bariera de potențial este mare comparativ cu energia termică.

Înainte de a termina această succintă trecere în revistă a diferitelor teorii ale reactivității chimice, trebuie să menționăm că toate conduc la o expresie de tip Arrhenius pentru constanta de viteză :

$$k = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right)$$

Totuși interpretarea lui  $A$  și  $E_a$  și dependența lor de temperatură pot diferi esențial de la o teorie la alta. În plus, toate aceste teorii presupun că echilibrul termic al reactanților nu este perturbat de reacția chimică, ceea ce în mod cert, nu este întotdeauna adevărat.

În pofida acestor deficiențe, diferitele abordări prezentate, furnizează informații interesante asupra reactivității speciilor chimice.

### 6.4.3. Mecanisme de reacție

La ora actuală, din rațiuni pur practice, calcule exacte ale hipersuprafețelor de energie potențială și constantelor de viteză pot fi efectuate numai pentru supermolecule mici.

Pentru suprasisteme de mărime medie, hipersuprafețele pot fi calculate local cu o bună acuratețe în vecinătatea stării de tranziție sau de echilibru. De aceea, parametrii cinetici ai reacției și constanta de viteză corespunzătoare pot fi obținute în cadrul teoriei stării de tranziție. În plus, analiza structurii electronice a complexului activat furnizează informații asupra mecanismului de reacție.

Pentru supermolecule mari se pot obține numai hipersuprafețe de energie potențială aproximative cel mai adesea în cadrul aproximației SCF, folosind seturi de bază mici. De aceea, se calculează numai porțiunea din suprafață care este de așteptat să conțină calea de reacție. Această tratare permite calculul căldurilor de reacție și al barierelor de activare, cu valori nu prea corecte. În plus, deoarece expresia analitică a suprafeței nu poate fi obținută, corecțiile termice și ZPE nu pot fi efectuate. Totuși, după cum se va arăta în continuare, o analiză detaliată a caracteristicilor geometrice și electronice ale supermoleculei de-a lungul căii de reacție poate da informații interesante asupra mecanismului respectivei transformări chimice. Vom arăta aici câteva rezultate privind suprasistemele de mărime medie sau mare.

#### 6.4.3.1 Reacții cu extragere de hidrogen

Reacțiile cu transfer de hidrogen implicind metanul și cinci specii diferite cu strat deschis au fost studiate la nivelul aproximațiilor SCF și CI. Aceste reacții elementare pot fi descrise prin ecuația :



Radicalul R și molecula corespunzătoare RH sînt conținute în tabelul 6.30. Pentru calculul SCF s-a folosit setul de bază 6—31 G, întrucît posedă raportul optim performanță/cost. Calculele CI au fost efectuate folosind o selecție a configurațiilor prin efecte de perturbare, utilizînd programul CIPSI [63].

Hipersuprafața locală de energie potențială, în vecinătatea structurii de echilibru a fiecărui radical sau moleculă poliatomică a fost calculată la nivelul aproximației SCF. Optimizarea geometriei acestor sisteme și analiza lor vibrațională au fost efectuate utilizînd metodele descrise explicit în partea a III-a a acestei cărți.

Tabelul 6.30  
Reacții cu extragere  
de hidrogen

Reacția	R	RH sau XH <sub>n</sub>
I	H	H <sub>2</sub>
II	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
IV	OH	OH <sub>2</sub>
V	F	FH

### Structuri optimizate și analiza vibrațională

Parametrii structurilor de echilibru și frecvențele de vibrație calculate în aproximația SCF sînt prezentați în tabelele 6.31 și, respectiv

Tabelul 6.31  
Structuri de echilibru (Å sau grade)

a) Geometrii optimizate la nivel SCF, setul de bază: 6—31G								
	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	HF
Distanțe X—H	0,730	1,072	1,082	1,015	0,991	0,967	0,948	0,921
Unghiuri H—X—H	—	120,0	109,5	108,6	116,1	—	111,5	—
b) Geometrii experimentale								
	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	OH	H <sub>2</sub> O	HF
Distanțe X—H	0,742	1,079	1,085	1,024	1,012	0,971	0,957	0,917
Unghiuri H—X—H	—	120,0	109,5	103,4	106,7	—	104,5	—

6.32, și sînt comparați cu datele experimentale. Pentru a studia stările de tranziție s-a adoptat sistemul de coordonate interne definit în figura 6.26.

Tabelul 6.32  
Frecvențe de vibrație ( $\text{cm}^{-1}$ )

Compusul	$\bar{\nu}$ Teoretic (6–31G)	Experimental [64]	Simetria	Tipul
$\text{H}_2$	4 643,83	4 405,3	$A_1$	H–H întindere
$\text{CH}_3$	3 321,02	3 184	$E_1$	C–H întindere
	3 124,85	3 002	$A_1$	C–H întindere
	1 469,53	1 383	$E_2$	H–C–H forfecare
	776,47	580	$A_1$	umbrelă
$\text{CH}_4$	3 372,05	3 018,7	$F_2$	C–H întindere
	3 226,10	2 916,5	$A_1$	C–H întindere
	1 718,17	1 534,0	$E$	H–C–H forfecare
	1 532,95	1 306,0	$F_2$	umbrelă
$\text{NH}_2$	3 676,11	3 220	$B_1$	N–H întindere
	3 553,77	3 173	$A_1$	N–H întindere
	1 651,19	1 499	$A_1$	H–N–H forfecare
$\text{NH}_3$	3 985,25	3 444	$E$	N–H întindere
	3 780,77	3 336	$A_1$	N–H întindere
	1 814,29	1 627	$E$	H–N–H forfecare
	596,81	950	$A_1$	umbrelă
OH	3 954,96	3 735,21	$A_1$	O–H întindere
$\text{H}_2\text{O}$	4 143,22	3 755,79	$B_2$	O–H întindere
	3 986,99	3 657,05	$A_1$	O–H întindere
	1 678,01	1 594,59	$A_1$	H–O–H forfecare
HF	4 150,24	4 138,52	$A_1$	H–F întindere

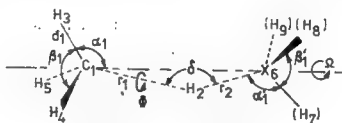


Fig. 6.26. — Coordonatele interne ale structurilor de tranziție.

În funcție de natura lui X, atomii de hidrogen  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ,  $\text{H}_9$  și coordonatele interne corespunzătoare pot sau nu exista. Distanțele și unghiurile utilizate sînt cele din tabelul 6.33.

Proprietățile unei structuri de tranziție pot fi obținute prin metodele utilizate pentru structurile de echilibru. Totuși evaluarea inițială a poziției este în general mai laborioasă. Detalii asupra acestei probleme pot fi găsite în altă parte [62]. Geometriile optimizate ale structurilor de tranziție sînt prezentate în tabelul 6.34.

Tabelul 6.33

Sistemul de coordonate interne pentru  $H_3C \dots H \dots XH_{2-1}$ 

$C-H_2$	$r_1$
$X-H_2$	$r_2$
$C-H_3, C-H_4, C-H_5 \dots$	$d_1, d_2, d_3$
$X-H_7, X-H_8, X-H_9 \dots$	$d'_1, d'_2, d'_3$
$H_2-C-H_3, H_2-C-H_4, H_2-C-H_5$	$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$
$H_2-X-H_7, H_2-X-H_8, H_2-X-H_9$	$\alpha'_1, \alpha'_2, \alpha'_3$
$H_3-C-H_4, H_3-C-H_5$	$\beta_1, \beta_2$
$H_7-X-H_8, H_7-X-H_9$	$\beta'_1, \beta'_2$
$C-H_2-X$	$\delta$
$H_3-C-H_2-X$	$\Phi$
$H_3-C-X-H_7$	$\Omega$

Notă: Dacă C, H, X sînt coliniare,  $\Phi$  degenerază într-un unghi liniar perpendicular pe  $\delta$ .

Tabelul 6.34

Geometriile structurilor de tranziție (în Å sau grade)

	H	$CH_3$	$NH_2$	$OH$	F
$d_1$	1,077	1,079	1,078	1,078	1,077
$d_2$	1,077	1,079	1,079	1,077	1,077
$d_3$	1,077	1,079	1,079	1,077	1,077
$d'_1$	—	1,079	1,008	0,962	—
$d'_2$	—	1,079	1,008	—	—
$d'_3$	—	1,079	—	—	—
$r_1$	1,3627	1,3571	1,3407	1,3335	1,2816
$r_2$	0,9344	1,3571	1,2615	1,1920	1,1789
$\alpha_1$	104,3	105,1	108,3	106,5	104,1
$\alpha_2$	104,3	105,1	103,4	102,7	104,1
$\alpha_3$	104,3	105,1	103,4	102,7	104,1
$\alpha'_1$	—	105,1	104,8	104,6	—
$\alpha'_2$	—	105,1	104,8	—	—
$\alpha'_3$	—	105,1	—	—	—
$\beta_1$	114,1	113,5	113,6	114,3	114,3
$\beta_2$	114,1	113,5	113,6	114,3	114,3
$\beta'_1$	—	113,5	110,4	—	—
$\beta'_2$	—	113,5	—	—	—
$\delta$	180,0	180,0	187,7	186,5	180,0
$\Phi$	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\Omega$	—	180,0	58,1	180,0	—
Simetria	$C_{3v}$	$D_{3d}$	$C_2$	$C_\theta$	$C_{2v}$



Frecvențele de vibrație ale complexșilor activați au fost de asemenea calculate și sint prezentate în figura 6.27 împreună cu simetriile corespunzătoare și descrierea vibratorilor. Cîteva ecorelații între mișcările

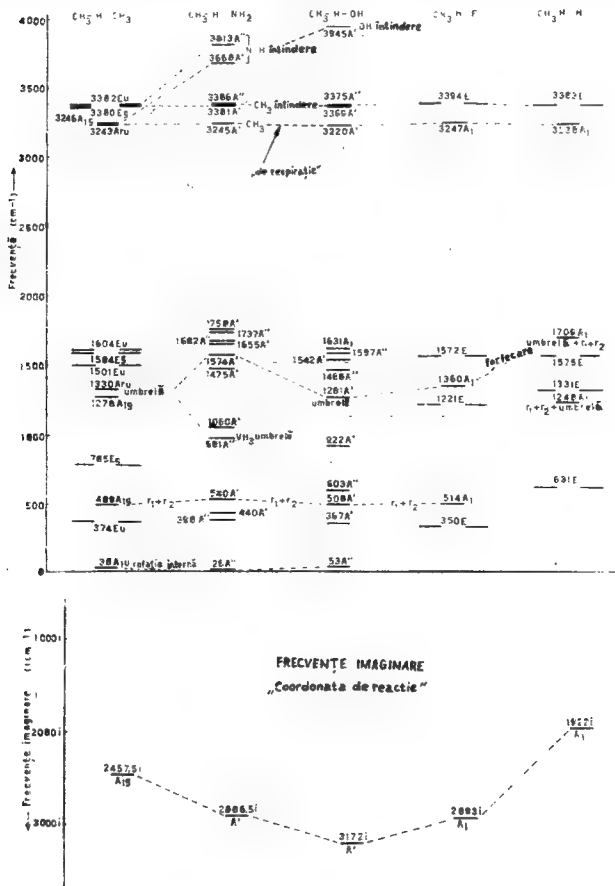


Fig. 6.27. — Frecvențe de vibrație ale structurii de tranziție CH<sub>3</sub>...H...R (cm<sup>-1</sup>).

cele mai ușor de atribuit sînt reprezentate prin linii punctate. Frecvențele imaginare, corespunzînd mișcării în lungul coordonatei de reacție (o oscilație fără revenire) sînt indicate în partea de jos a diagramei. Reamintim că norma unei frecvențe imaginare este o măsură a îngustimii barierei.

Se poate observa că optimizările de geometrie făcute la nivel CI pentru speciile izolate dau, în medie, numai o vagă îmbunătățire a parametrilor structurali. De aceea se poate presupune că geometriile optimizate la nivel SCF pentru structurile de tranziție vor fi foarte asemănătoare cu cele CI, care au fost calculate. Astfel discuția modificărilor de geometrie la starea de tranziție se vor baza pe rezultate SCF. În plus, în această discuție vom lua în considerare parametrii geometriei principali ai stă-

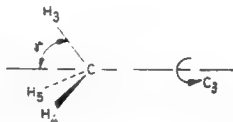
Tabelul 6.35

Parametrii geometrici principali ai structurilor de tranziție  
(Å sau grade)

	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F
$r_1$	1,363	1,357	1,341	1,334	1,282
$r_2$	0,934	1,357	1,261	1,192	1,179
C—X	2,297	2,714	2,596	2,521	2,461
$\gamma$	75,74	74,92	75,05	75,94	75,97

rilor de tranziție, adică  $r_1$ ,  $r_2$ , C—X și unghiul „umbrelă” al grupării metil,  $\gamma$ , definit în figura 6.28. Valorile acestor parametri sînt indicate în tabelul 6.35.

Fig. 6.28.—Unghiul „umbrelă” al grupării metil.



Este de asemenea interesant să definim distanțele relative  $r_{rel.1}$  și  $r_{rel.2}$  adică  $r_1$  și  $r_2$  împărțite respectiv prin lungimea legăturii corespunzătoare în molecula stabilă.

$$r_{rel.1} = \frac{r_1}{d(\text{CH}_4)} ; \quad r_{rel.2} = \frac{r_2}{d(\text{RH})} \quad (6.104)$$

Valorile lor sînt conținute în tabelul 6.36.

După cum reiese din tabelul 6.35, alungirea legăturii C—H care se rupe în starea de tranziție este întotdeauna mai mică de 0,3 Å. Astfel, în concordanță cu definiția lui Benson [65], toate reacțiile considerate aici au stări de tranziție cu interacție puternică. Mai mult, dacă exceptăm prima

reacție ( $R=H$ ), distanța relativă  $r_{\text{rel.1}}$  scade cu electronegativitatea atomului X al radicalului care atacă. Să rezumăm concluziile ce se pot trage din rezultatele optimizărilor de geometrie și din analiza vibrațională. Cele mai

Tabelul 6.36

Distanțe relative în raport cu  
atomul de hidrogen care  
migrează

	$r_{\text{rel.1}}$	$r_{\text{rel.2}}$	$r_{\text{rel.1}}/r_{\text{rel.2}}$
H	1,26	1,28	0,98
CH <sub>3</sub>	1,25	1,25	1,00
NH <sub>2</sub>	1,24	1,27	0,98
OH	1,23	1,26	0,98
F	1,18	1,28	0,92

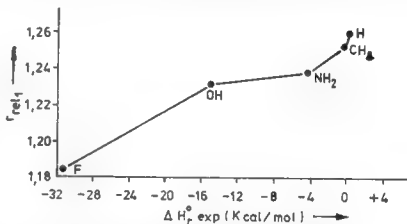


Fig. 6.29. — Reprezentarea distanței relative  $r_{\text{rel.1}}$  versus  $\Delta H^\circ$  (298,16).

importante modificări de geometrie în starea de tranziție afectează distanțele  $r_1$  și  $r_2$ , care sînt de fapt singurii parametri ce caracterizează diferitele reacții. Mai precis, după cum se arată în figura 6.29, distanța relativă  $r_{\text{rel.1}}$  este în mod clar corelată cu exotermicitatea reacției, care este la rîndul ei parțial responsabilă de energia de activare corespunzătoare, în acord cu relația lui Evans și Polanyi [66]. În figura 6.29 valorile  $\Delta H^\circ(298,16)$  sînt obținute din  $\Delta H^\circ(298,16)$  [64,65].

Din punct de vedere geometric, postulatul lui Hammond [67] ar putea prevedea importanța deformării legăturii care se rupe în starea de tranziție. Ar putea de asemenea da indicații privind proporția relativă de legături nou formate în complexul activat. Astfel, după cum se arată în ultima coloană a tabelului 6.36, raportul  $r_{\text{rel.1}}/r_{\text{rel.2}}$  este egal cu unitatea pentru reacțiile cu migrare de hidrogen strict termoneutre, dar are valoarea 0,92 pentru cea mai exotermă dintre ele, ceea ce corespunde în mod clar unei stări de tranziție mai asemănătoare cu reactanții. În reacțiile cu extragere de atom, stare de tranziție asemănătoare cu reactanții ar fi aceea pentru care distanța relativă  $r_{\text{rel.1}}$  este mică, dar și aceea în care noua legătură se formează în mai mică măsură decît se rupe cea veche.

### Proprietăți termodinamice

Proprietățile termodinamice ale reactanților, structurilor de tranziție și produșilor pot fi calculate pe baza formalismului descris în paragraful 4.2.6, cu frecvențele de vibrație calculate în aproximația SCF (vezi fig. 6.27). În acest mod se obțin corecțiile termice și ZPE, capacitățile calorice molare și entropiile conținute în tabelul 6.37, împreună cu datele experimentale corespunzătoare. Se poate observa că valorile teoretice concordă bine cu cele experimentale. Regresia liniară dă pentru  $C_p^\circ$  și  $S^\circ$ :

$$C_{p(p)}^\circ = 0,9442 C_p^\circ(t) + 0,500 \quad (6.105)$$

$$S^\circ(\text{exp}) = 0,9904 S^\circ(t) + 0,783 \quad (6.106)$$

cu coeficienții de corelație 0,9896 și respectiv 0,9956. Acest acord între teorie și experiment este o confirmare a gradului de acuratețe nu numai a

Tabelul 6.37

Proprietăți termodinamice la 298,16 K (cal mol<sup>-1</sup>, Gibbs)\*)

Specia	$H^0(T) - H^0(0)$	ZPE	$C_p^0$		$S^0$	
			teoretic	experimental	teoretic	experimental
H	1 481,25	0	4,97	4,97	27,39	27,39
CH <sub>3</sub> -H-H	2 577,39	28 653,33	10,48	—	51,58	—
H <sub>2</sub>	2 073,75	6 641,32	6,96	6,89	31,05	31,21
CH <sub>3</sub>	2 430,71	19 273,91	8,81	9,25	46,06	46,38
CH <sub>3</sub> -H-CH <sub>3</sub>	3 364,77	49 761,55	15,27	—	64,53	—
CH <sub>4</sub>	2 380,53	30 560,35	8,22	8,52	44,36	44,48
NH <sub>2</sub>	2 371,63	12 696,04	7,99	8,02	46,36	46,50
CH <sub>3</sub> -H-NH <sub>2</sub>	3 213,88	44 015,92	13,98	—	63,76	—
NH <sub>3</sub>	2 473,12	22 839,60	9,04	8,52	46,18	46,03
OH	2 073,75	5 653,85	6,96	7,17	42,53	43,88
CH <sub>3</sub> -H-OH	3 166,85	34 069,90	13,61	—	64,23	—
H <sub>2</sub> O	2 371,46	14 020,74	7,99	8,03	44,93	45,11
F	1 481,25	0	4,97	5,44	36,15	37,92
CH <sub>3</sub> -H-F	2 985,56	26 018,00	12,93	—	59,57	—
HF	2 073,74	5 933,03	6,96	6,96	41,46	41,51

\*) Toate valorile experimentale din acest tabel sînt luate din referința 64.

frecvențelor de vibrație, dar și al geometriilor optimizate, utilizate în calculul entropiilor de rotație.

### Parametrii cinetici și termochimici

Energiile totale calculate la nivel CI pe baza geometriilor optimizate prin metoda CI pentru speciile izolate și a geometriilor optimizate SCF pentru structurile de tranziție sînt prezentate în tabelul 6.38.

Aceste rezultate și datele din tabelul 6.37 ne permit să calculăm căldurile standard de reacție și variațiile corespunzătoare de entropie precum și parametrii de activare  $\Delta U^*(298,16)$  și  $\Delta S^*(298,16)$  pentru fie care reacție cu migrare de hidrogen. Aceste mărimi sînt prezentate în tabelul 6.39. Pentru a obține energii de activare teoretice comparabile cu cele experimentale trebuie să luăm în considerare efectul tunel, care se știe că joacă un rol important în reacțiile cu transfer de proton. În acord cu teoria dezvoltată mai sus, acest efect este important la temperaturi mai joase decît  $T_c/2$ . Temperaturile caracteristice calculate pe baza formulei (6.90) propusă de Christov [50] sînt conținute în tabelul 6.40. Se poate observa că toate  $T'_c$  sînt mult peste temperatura standard. Aceasta în-

seamnă că ne putem aștepta ca o mare fracțiune de atomi de hidrogen să treacă prin barieră prin efect tunel la 300. K. Aplicînd metoda lui Wigner

Tabelul 6.38

Energiile totale la nivel CI (în u.a.)

Specia	Energia CI	Energia experimentală
H	(-0,49823)	-0,5
CH <sub>3</sub> -H-H	-40,76502	—
H <sub>2</sub>	-1,15152	-1,1744
CH <sub>3</sub>	-39,63947	-39,846
CH <sub>3</sub> -H-CH <sub>3</sub>	-70,90067	—
CH <sub>4</sub>	-40,29260	-40,526
NH <sub>2</sub>	-55,63231	-55,911
CH <sub>3</sub> -H-NH <sub>2</sub>	-95,89932	—
NH <sub>3</sub>	-56,28750	-56,588
OH	-75,46154	-75,783
CH <sub>3</sub> -H-OH	-115,73600	—
H <sub>2</sub> O	-76,11736	-76,483
F	-99,44823	-99,809
CH <sub>3</sub> -H-F	-139,72906	—
HF	-100,11222	-100,533

Tabelul 6.39

Parametrii termodinamici și cinetici la 298,16 K (kcal mol<sup>-1</sup>, Gibbs)

R	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F
$\Delta H^0(t)$	-4,10	0	-2,28	-4,25	-11,52
$\Delta H^0(\text{exp})$	0,62	0	-4,26	-14,52	-31,28
$\Delta S^0(t)$	5,36	0	1,52	4,10	7,01
$\Delta S^0(\text{exp})$	5,72	0	1,43	3,13	5,49
$\Delta U^\ddagger(t)$	14,18	19,35	16,45	9,13	3,13
$\Delta U^\ddagger(\text{exp})$	11,9 <sup>(68)</sup>	14,0 <sup>(69)</sup>	10,3 <sup>(70)</sup>	3,77 <sup>(71)</sup>	1,15 <sup>(72)</sup>
$\Delta S_p^\ddagger(t)$	-20,17	-25,89	-26,96	-22,67	-20,94
$\Delta S_p^\ddagger(\text{exp})$	—	—	—	—	—

Tabelul 6.40

Temperaturi caracteristice  $T_c(K)$

R	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F
$T_c$	880	1125	1322	1453	958

[17] se obțin ușor corecțiile de efect tunel la energiile de activare date în tabelul 6.41, împreună cu  $\Delta U^\ddagger$  corespunzătoare.

După cum se arată în figura 6.30, energiile de activare teoretice se corelează bine cu datele experimentale. Totuși ele sînt supraestimate cu circa 30 % pe întregul set de reacții. Pe de altă parte, entalpiile teoretice

Tabelu 16.41

Corecțiile de tunelare la  $\Delta U^*$  și energia de activare (kcal mol<sup>-1</sup>, 298,16 K)

R	Corecția	$\Delta U_t^*$	$\Delta U_{exp}^*$
H	-1,01	13,17	11,9
CH <sub>3</sub>	-1,05	18,30	14,0
NH <sub>2</sub>	-1,07	15,38	10,3
OH	-0,95	8,18	3,77
F	-0,93	2,20	1,15

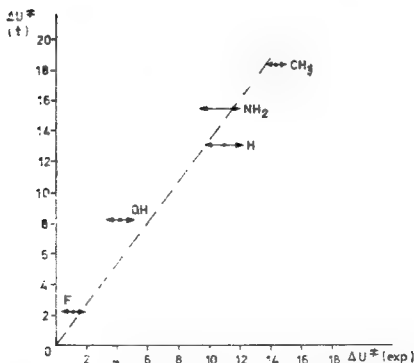


Fig. 6.30 — Energii de activare la 298,16 K. Valori teoretice și experimentale.

de reacție sînt intrucitva mai puțin exacte decît energiile de activare. Totuși, ordinea căldurilor experimentale de reacție este corect reprodusă de rezultatele teoretice (vezi tabelul 6.39 și fig. 6.31), chiar dacă valoarea calculată *ab initio* diferă de cea experimentală cu circa 5 kcal mol<sup>-1</sup> pentru

reacția aproape termonetră, și este în mod sistematic subestimată pentru procesele exoterme.

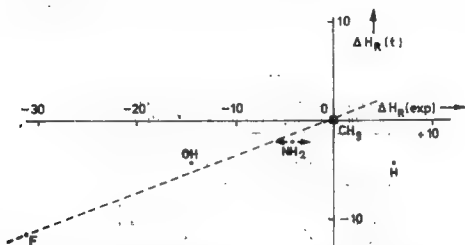


Fig. 6.31. — Entalpii de reacție la 298,16 K. Valori teoretice versus valori experimentale.

### Constantele de viteză din teoria stării de tranziție

Constantele de viteză pentru reacțiile cu migrare de hidrogen pot fi calculate la diferite temperaturi pe baza ecuației (6.74). Reprezentările tip Arrhenius corespunzătoare sînt redată în figura 6.32. În fiecare caz se obține o linie curbă arătînd o comportare non-Arrhenius, mai pronunțată în reacțiile cu F și OH și mai puțin pronunțată în reacția cu CH<sub>3</sub>. Shaw

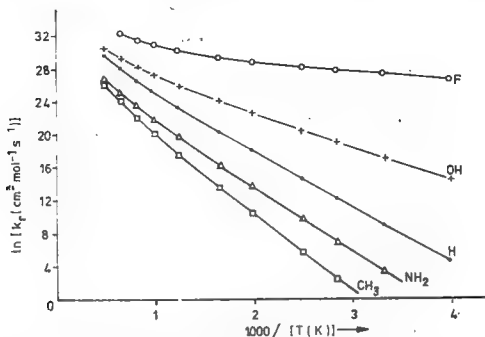


Fig. 6.32. — Reprezentări de tip Arrhenius.

[73] și Dellner [74] au discutat datele asupra reacțiilor cu H și OH și, în ambele cazuri, au conchis că rezultatele experimentale arată clar o comportare non-Arrhenius. Pacey și Purnell [75] sugerează că toate reprezentările tip Arrhenius pentru reacțiile cu transfer de hidrogen ale radicalilor

alchil indică probabil o puternică dependență de temperatură a parametrilor lor Arrhenius. Totuși, Kerr și Parsonage [69] au discutat reacțiile cu radicalul  $\text{CH}_3$  și conchid: „Constatarea generală a curbării reprezentării de tip Arrhenius în reacțiile cu transfer de hidrogen trebuie tratată cu multă prudență”. Rezultatele teoretice par a confirma ipoteza lui Pacey și Purnell, justificind în același timp atitudinea mai prudentă a lui Kerr și Parsonage. De fapt, comportarea non-Arrhenius este teoretic justificată pentru orice reacție cu transfer de hidrogen, dar acest efect este uneori mic, mai ales în cazul radicalului metil.

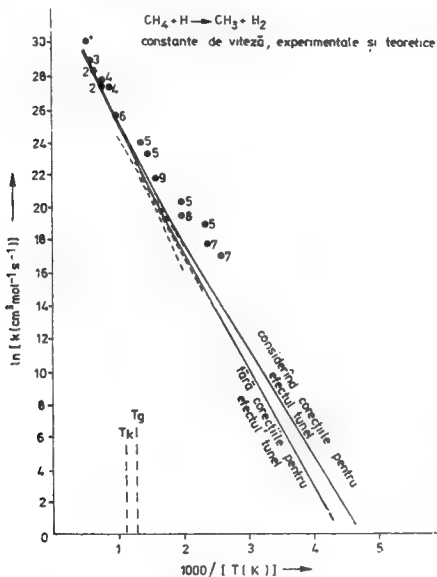


Fig. 6.33. — Constante de viteză teoretice și experimentale pentru reacția  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ .

Pentru reacțiile cu  $\text{H}$  și  $\text{OH}$ , volumul mare de date cinetice la diferite temperaturi permite o comparație detaliată între rezultatele teoretice și experimentale. Figurile 6.33 și 6.34 arată reprezentările Arrhenius pentru aceste reacții cu și fără corecțiile pentru efectul tunel. Rezultatele experimentale ale diversilor autori sînt indicate prin puncte. Temperaturile critice ale lui Christov ( $T_c$ ) și Goldanski ( $T_g$ ) sînt de asemenea notate în grafice.



Se observă că reprezentările teoretice sînt foarte apropiate de punctele experimentale la temperaturi apropiate sau peste temperatura caracteristică Christov, dar la temperaturi mai joase, rezultatele *ab initio* sînt

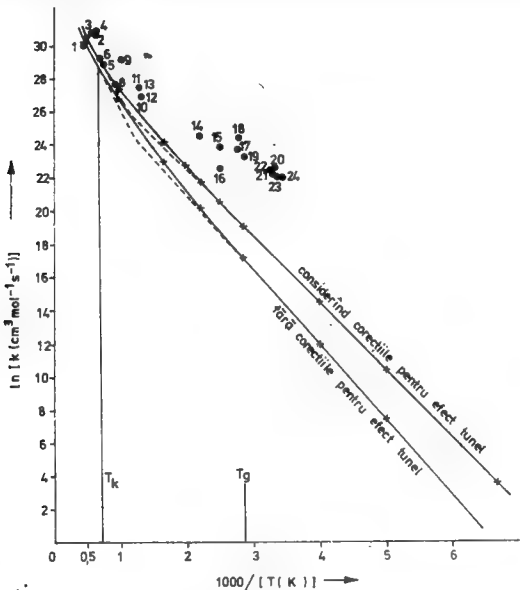


Fig. 6.34. — Constante de viteză teoretice și experimentale pentru reacția  $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

semnificativ mai mici decît cele experimentale. Acest fapt se datorește parțial importanței efectului tunel la temperaturi joase, efect neluat în considerare prea bine în metoda lui Wigner. Acesta nu este un rezultat neașteptat deoarece este bine cunoscut că, la temperaturi mai joase de  $T_c/2$ , e necesară o tratare cuantică completă pentru a garanta acuratețea rezultatelor. Totuși, la temperaturi ridicate, teoria stării de tranziție pare a da o precizie de ordinul erorilor experimentale. Este de asemenea interesant de comparat valorile teoretice și experimentale ale factorului preexponențial  $A$  pentru diferitele reacții studiate. Din tabelul 6.42 se observă că cele două serii de valori sînt bine corelate, deși experimentul dă în general valori mai mici decît teoria.

Aceasta se datorește probabil faptului că temperaturile considerate în acest caz sînt mult mai mici decît  $T_c$ . În cele din urmă, este de remarcant că rezultatele *ab initio* sugerează că aspectul curbat al reprezentărilor ex-

Tabelul 6.42

Factorii preexponențiali de tip Arrhenius ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

	H	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	OH	F
T K	667	500	500	300	298
$\Delta S_p$ (Gibbs)	-21,16	-26,19	-26,11	-22,67	-20,94
$\log A_c$	11,12	9,78	9,79	10,10	10,47
$\log A_c(t)$	11,02	9,81	9,91	10,43	10,75
$\log A_c$ (exp)	9,85	8,60	8,70	9,15	11,82
Bibliografie	[73]	[69]	[70]	[76]	[72]

perimentale de tip Arrhenius pentru reacțiile cu transfer de hidrogen provine din efectul tunel. Numai o tratare riguroasă cuanto-mecanică ar putea conferi o bază teoretică acestei ipoteze.

### Proprietăți electronice

Cîteva proprietăți electronice ale reactanților, structurilor de tranziție și produșilor pentru cele cinci reacții studiate, au fost calculate utilizînd baza de orbitale naturale furnizată de metoda CI. Vom reda pe scurt rezultatele obținute.

Hărțile de densitate de spin în starea de tranziție sînt prezentate în fig. 6.35. Ele arată că cei cinci complecși de tranziție sînt similari din punct de vedere electronic. De exemplu, densitatea de spin este întotdeauna negativă în regiunea din jurul atomului de hidrogen care migrează. Detalii asupra reorganizării electronice în starea de tranziție pot fi obținute reprezentînd densitățile  $\alpha$  și  $\beta$  de-a lungul coordonatei de reacție. După cum reiese din figura 6.36 ambele densități cresc în partea expusă atacului radicalului, odată cu creșterea sarcinii nucleare a atomului (H, C, N, O, F); simultan densitatea de spin  $\beta$  scade în jurul atomului de hidrogen care migrează. Se observă de asemenea că noua loje de legătură este parțial completată cu electroni în starea de tranziție, pe seama lojei legăturii care se rupe. Mai mult, modificările electronice care apar în starea de tranziție sînt descrise destul de bine de derivatele diferitelor densități electronice reprezentate în figura 6.37 pentru reacția în care hidrogenul este radicalul care atacă. Se observă de asemenea că densitatea  $\beta$  crește în jurul viitorului atom  $H_b$  înspre partea în care are loc atacul hidrogenului. Densitatea  $\alpha$  se comportă aproximativ opus, dar distribuția de spin  $\alpha$  este mai complicată, reflectînd existența unui „salt” al electronului din loja CH în loja HX.

Informațiile furnizate de hărțile de densitate de spin pot fi rezumate după cum urmează. La starea de tranziție a unei reacții cu transfer de

hidrogen, atomul care migrează, în prezența unui radical cu densitate de spin  $\alpha$  ia un electron  $\beta$  dintr-o legătură OH și trece pe radical. Complexul activat este caracterizat de faptul că atomul de hidrogen care migrează a început deja să pună în comun electronul său cu radicalul. În

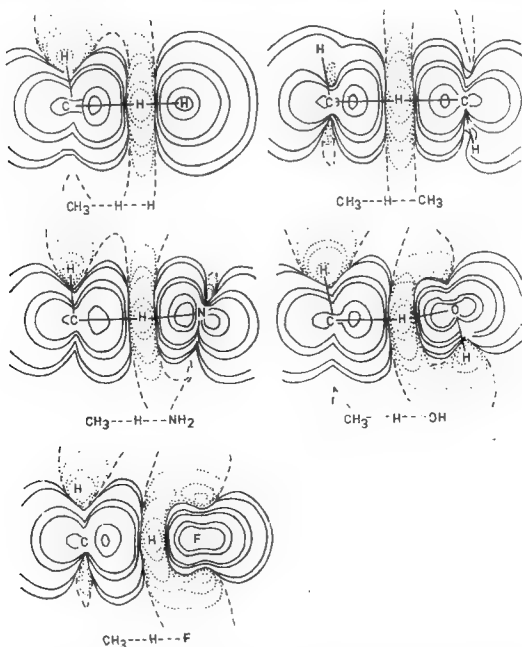


Fig. 6.35. — Diagrame de densități de spin pentru structurile de tranziție.

timpul acestui proces are loc o separare de sarcini dependentă de natura radicalului, după cum reiese din rezultatele analizei de populație Mulliken, prezentate în tabelul 6.43. În tabel sint listate numai sarcinile nete și populațiile totale de spin ale celor trei fragmente  $\text{CH}_3$ , H și R.

Alt mod de a considera distribuția de sarcină este acela de a analiza momentele de dipol  $\mu$  prezentate în ultima coloană a tabelului 6.43. Semnul minus arată că  $\mu$  este orientat de la X la C. În seria radicalilor izoelectronici momentul de dipol, deci separarea de sarcini, crește regulat odată

cu creșterea electronegativității lui X. Pe de altă parte, este de remarcă că, pentru cele cinci reacții studiate, momentele de dipol în starea de tranziție se corelează bine cu energiile de activare corespunzătoare.

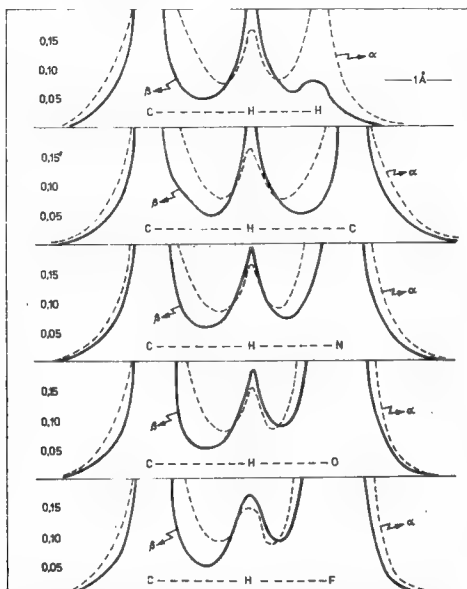


Fig. 6.36. — Densitățile electronice  $\alpha$  și  $\beta$  în lungul axei de reacție.

Orbitalele localizate permit o altă descriere a distribuției de electroni în starea de tranziție. Centrozii de sarcină și momentul de ordinul al doilea al orbitalelor moleculare UHF, localizate în concordanță cu criteriul lui Boys sînt prezentate în figurile 6.38 și respectiv, 6.39. În figura 6.38 centrozii orbitalelor  $\alpha$  sînt reprezentați prin cercuri mici iar centrozii orbitalelor  $\beta$  prin cruciulițe mici. În figura 6.39 fiecare moment de ordinul doi este reprezentat printr-o elipsă proporțională cu „mărimea” orbitalului localizat corespunzător. Valoarea momentului de ordinul doi este trecută în interiorul elipsei. Orbitalele  $\beta$  (elipsele trasate cu linie punctată) sînt incluse numai dacă diferă în mod semnificativ de cele  $\alpha$ .

Sarcini nete și populații totale de spin pentru  $\text{CH}_3$ , H și R, momentul de dipol (unități Debye)

$Q^\#$	0,0	0,0	0,0	$\mu^\#$
$P_T^{\text{spin}}$	$[\text{CH}_3]$ . . . . H . . . . [H]			
	0,7 $\alpha$	0,2 $\beta$	0,5 $\alpha$	-0,729
$Q^\#$	0,0	0,0	0,0	
$P_T^{\text{spin}}$	$[\text{CH}_3]$ . . . . H . . . . $[\text{CH}_3]$			
	0,6 $\alpha$	0,2 $\beta$	0,6 $\alpha$	0,000
$Q^\#$	0,0	+0,1	-0,1	
$P_T^{\text{spin}}$	$[\text{CH}_3]$ . . . . H . . . . $[\text{NH}_3]$			
	0,5 $\alpha$	0,1 $\beta$	0,6 $\alpha$	-0,055
$Q^\#$	0,0	+0,3	-0,3	
$P_T^{\text{spin}}$	$[\text{CH}_3]$ . . . . H . . . . [OH]			
	0,6 $\alpha$	0,1 $\beta$	0,5 $\alpha$	-1,508
$Q^\#$	0,0	+0,3	-0,3	
$P_T^{\text{spin}}$	$[\text{CH}_3]$ . . . . H . . . . [F]			
	0,6 $\alpha$	0,1 $\beta$	0,5 $\alpha$	-2,596

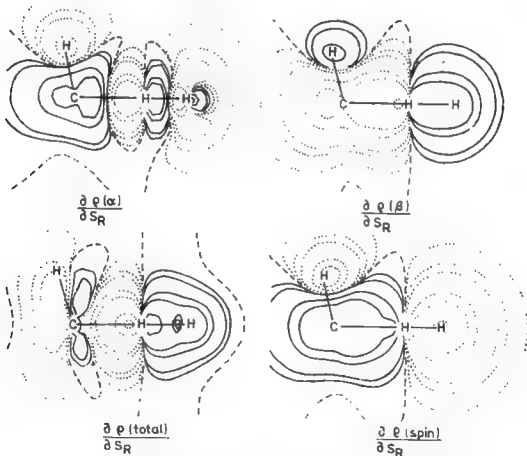


Fig. 6.37. — Derivatele densității electronice în starea de tranziție pentru reacția  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ .

Aceste rezultate confirmă observațiile precedente privind structura electronică a complexilor de tranziție, și anume :

(a) Cei cinci complecși sînt foarte asemănători din punct de vedere electronic.

(b) Atomul de hidrogen asociat cu un electron  $\beta$  se deplasează între două „regiuni  $\alpha$ ”.

(c) Centroidul acestui electron  $\beta$ , care este exact localizat pe atomul de hidrogen în complexul simetric  $\text{CH}_3\text{--H--CH}_3$  este deplasat înspre

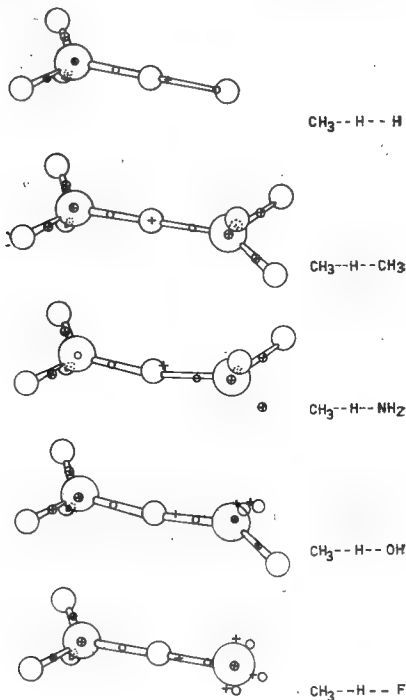


Fig. 6.38. — Centroidii de sarcină ai orbitalelor localizate UHF pentru stările de tranziție.

radicalul care atacă pe măsură ce crește electronegativitatea lui X. Pe lângă aceasta, este interesant de remarcat că mărimea orbitalelor implicate în procesul de transfer este apreciabil crescută față de aceea a orbitalelor corespunzătoare în moleculele stabile.

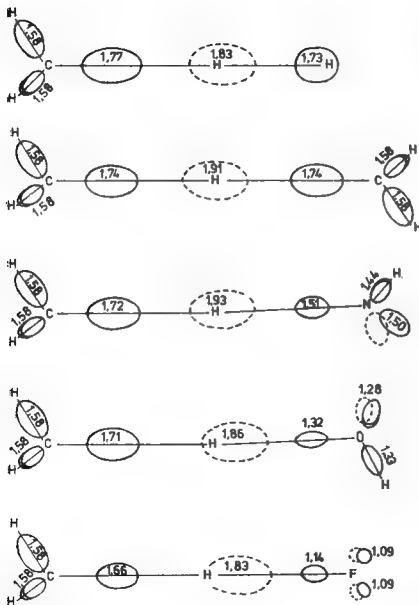


Fig. 6.39. — Momentele de ordinul doi și dimensiunea orbitalelor localizate UHF în stările de tranziție.

Este discutabil dacă rezultatele teoretice justifică definiția caracterului nucleofil sau electrophil al unui radical, utilizată în mod curent de experimențatori [77] și care se bazează pe următoarele formule de rezonanță.



Conform acestei definiții un radical electrophil (X) ar favoriza structura III în timp ce un nucleofil ar favoriza structura II. Diferitele rezultate teoretice privind structura electronică a complexelor  $\text{CH}_3\text{—H—R}$  conduc la o reprezentare redată prin formulele :



Astfel, pentru radicalii considerați de obicei ca electrophili, ca OH și F, este favorizată o structură de tipul III. În mod similar, în concordanță

cu sarcinile nete,  $\text{NH}_2$  este mai puțin electrophil decât  $\text{OH}$  și  $\text{F}$ . Pe de altă parte, nu putem distinge prin polarități atomul  $\text{H}$  și radicalul  $\text{CH}_3$ , deoarece sarcinile nete sînt zero în amindoi complexii corespunzători. Totuși, dacă se presupune că momentul de dipol al complexului activat reflectă adecvat polaritatea relativă a radicalului care atacă, se poate anticipa următoarea ordine de creștere a caracterului electrophil:



care corespunde și ordinei de creștere a afinității pentru electron, după cum se arată în concluzii.

### Concluzii

Rezultatele obținute în tratarea teoretică a reacțiilor cu transfer de hidrogen atomic conduc la câteva concluzii interesante privind atât metodologia utilizată, cât și reacțiile însele.

(a) *Metodologia*. S-a arătat că procedeele UHF este suficient de exact pentru a determina geometriile optimizate și pentru a efectua analiza vibrațională. Totuși, interacția configurațională este necesară pentru calculul proprietăților energetice ale speciilor izolate și ale complexului activat. Astfel, se obțin energii de activare acceptabile dar căldurile de reacție rămîn foarte aproximative. Putem anticipa că utilizarea unui set de bază mai mare, incluzînd funcțiile de polarizare în etapa inițială SCF sau, similar, includerea unui număr mai mare de configurații în etapa CI ulterioară, ar putea îmbunătăți considerabil acuratețea căldurilor de reacție și probabil și descrierea stării de tranziție.

Pentru a rezolva problema alegerii configurațiilor într-o metodă trunchiată CI, tehnica iterativă perturbativă (CIPSI) în cadrul unei scheme iterative de orbitale naturale (INO) cuplată cu determinarea prin extrapolare a energiilor corespunzătoare în metoda CI completă, apare ca o tehnică foarte eficientă.

Este de subliniat însă că, deși este foarte important să putem reproduce datele experimentale privind călduri de reacție, energii de activare sau constante de viteză, nu acesta este scopul principal al tratărilor teoretice ale reactivității chimice. De fapt, vrem mai de grabă să explicăm datele experimentale furnizînd informații noi asupra unor proprietăți nemăsurabile, cum sînt cele care caracterizează starea de tranziție. De aceea în acest domeniu teoria acționează în principal ca un complement al experimentului.

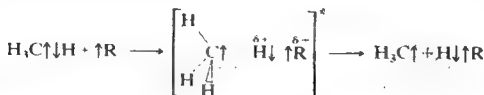
(b) *Reacții cu transfer de hidrogen atomic*. În pofida imperfecțiunilor ei, această lucrare furnizează informații utile asupra reacțiilor cu transfer de hidrogen și, în special, asupra stărilor lor de tranziție.

Deși exotermicitatea celor cinci reacții este foarte diferită, structurile de tranziție sînt foarte asemănătoare din toate punctele de vedere. Numai proprietățile legăturilor direct implicate în transfer variază apreciabil de la o reacție la alta. Astfel, se poate clarifica noțiunea de similitudine a reactanților, în legătură cu postulatul lui Hammond. În plus, toate reacțiile studiate au stări de tranziție compacte din punct de vedere geometric, chiar dacă factorul teoretic  $A$  e relativ mare. Este de remarcat că



factorul preexponențial  $A$  crește odată cu exotermicitatea reacției. De aceea, starea de tranziție cea mai asemănătoare cu reactanții este de asemenea starea cea mai puțin compactă.

Analiza proprietăților electronice ale complexului activat ne permite să propunem următorul mecanism pentru reacțiile cu transfer de atom de hidrogen de la metan :



Forța care determină transferul acestui atom este afinitatea pentru electron a radicalului care atacă molecula, și care determină apariția unei zone de energie potențială scăzută pentru electronii care formează loja de legătură. Afinitatea pentru electron a unui radical (și electronegativitatea corespunzătoare) reprezintă o bună măsură a caracterului lui electrofil, corelat cu separarea de sarcini în starea de tranziție exprimată prin momentul de dipol corespunzător). Astfel, energia de activare a unei reacții

Tabelul 6.44

Parametrii de reacție și proprietățile radicalului atacant

R	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	H	OH	F
EA (kcal mol <sup>-1</sup> )	1,8	17,1	17,4	42,1	78,4
IP (kcal mol <sup>-1</sup> )	227,4	258,3	313,6	298,4	401,7
$\chi^*$	1,91	2,29	2,75	2,83	4,00
$\mu^{\ddagger}(\text{D})$	0,000	-0,055	-0,729	-1,508	-2,596
$\Delta H_i^{\ddagger}(\text{kcal mol}^{-1})$	0,00	-2,28	-4,10	-4,25	-11,52
$\Delta H_{\text{exp}}^{\ddagger}(\text{kcal mol}^{-1})$	0,00	-4,26	0,62	-14,52	-31,28
$\Delta U_i^{\ddagger}(\text{kcal mol}^{-1})$	19,35	16,45	-14,28	9,13	3,13
$\Delta U_{\text{exp}}^{\ddagger}(\text{kcal mol}^{-1})$	14,0	10,3	11,9	3,77	1,15

\*) Calculată conform definiției electronegativității dată de Mulliken, pentru a avea  $\chi_{\text{F}} = 4,00$ .

cu transfer de atom de hidrogen va scădea odată cu creșterea afinității pentru electron a radicalului. Similar, momentul de dipol al structurii de tranziție va crește paralel cu exotermicitatea reacției. Rezultatele conținute în tabelul 6.44 confirmă această explicație.

Analiza critică a determinării afinităților pentru electron (EA) și potențialelor de ionizare (IP) ale radicalilor, precum și referințele corespunzătoare pot fi găsite în altă lucrare [32].

Paralelismul între afinitățile pentru electron și energiile de activare, momentele de dipol în starea de tranziție sau entalpiile de reacție este evident atât din punct de vedere teoretic, cit și experimental. Acest

fapt explicită nu numai relațiile găsite de Evans și Polanyi pentru serii mici de reacții, dar sugerează și alte corelații posibile ca de exemplu între  $\Delta U^\ddagger$  și  $\Delta H^\circ$  sau  $\mu^\ddagger$ .

Pentru a analiza în detaliu aceste relații s-a aplicat metoda celor mai mici pătrate unei relații de forma :

$$\Delta U^\ddagger(T) = a_0 + a_1 P_1, \quad (6.107)$$

unde  $P_1$  poate fi EA, IP,  $x$ ,  $\mu^\ddagger$  și  $\Delta H^\circ$  (teoretic și/sau experimental). Testarea relației Evans-Polanyi este ilustrată în figura 6.40 pentru rezultatele teoretice la diferite temperaturi și pentru datele experimentale la 298 K.

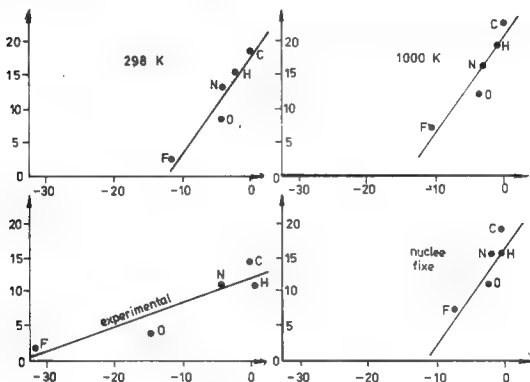


Fig. 6.40. — Reprezentări Evans-Polanyi:  $\Delta U^\ddagger$  vs  $\Delta H^\circ$ .

Tabelul 6.45

Coeficienții de regresie Evans-Polanyi

	$a_0$	$a_1$	$r$
Nuclee fixate	16,986	1,498	0,883
289 K	17,638	1,398	0,950
1000 K	20,956	1,449	0,950
Exp. (298 K)	12,049	0,373	0,929

Rezultatele regresiiilor și coeficienților de corelație  $r$  sint prezentate în tabelul 6.45. Reamintim că  $r^2$  măsoară fracțiunea din variația totală în  $\Delta U^\ddagger$ , explicată de parametrul ales (aici  $\Delta H^\circ$ ). Se poate observa că valoarea

rea cea mai mică a lui  $r$  se obține pentru cazul nucleilor ficși sugerind că relația Evans-Polanyi este parțial determinată de mișcările nucleare.

Corelația între energiile de activare și câteva alte proprietăți este redată în tabelul 6.46. Este interesant de observat că valorile coeficienților de corelație pentru regresile efectuate asupra datelor experimentale sînt

Tabelul 6.46

Corelația între energiile de activare și un parametru independent  $P$  (298 K)

$E_a$	$P$	$a_0$	$a_1$	$r$
Teoretic				
	$\Delta H^0(t)$	17,638	1,398	0,950
	$IP$	38,344	-0,090	0,935
	$AE$	18,003	-0,209	0,987
	$x$	32,938	-7,798	0,967
Experimental				
	$\Delta H^0(exp)$	12,049	0,383	0,949
	$IP$	28,957	-0,069	0,845
	$AE$	13,734	-0,176	0,958
	$x$	24,860	-6,036	0,865

în toate cazurile ceva mai mici decît valorile corespunzătoare pentru cele teoretice. Acest fapt se datorează în parte incertitudinii experimentale în evaluarea  $\Delta H^0$  și  $E_a$ . Se constată de asemenea că afinitatea pentru electron dă cea mai bună corelație. Această proprietate a radicalului atacant, care îi determină polaritatea, pare a fi principalul factor responsabil atît pentru energia de activare cit și pentru entalpia de reacție în cazul reacțiilor cu transfer de atom de hidrogen.

Este important să reamintim că analiza statistică efectuată în această lucrare se bazează pe un număr limitat de date și de aceea nu poate fi considerată concludentă. Totuși coeficienții de corelație obținuți pentru afinitățile pentru electron dau oarecare substanță explicării reacțiilor cu transfer de hidrogen pe baza acestor mărimi, așa cum a reieșit din discuția anterioară.

În final, această lucrare demonstrează posibilitatea teoriei stării de tranziție de a furniza valori corecte pentru constantele de viteză, cel puțin la temperaturi la care efectul tunel joacă un rol neglijabil.

#### 6.4.3.2. Reacții care implică supermolecule mari

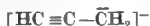
În încheiere, vom descrie pe scurt abordarea teoretică a mecanismului unor reacții tipice din chimia organică, reacții care implică supermolecule mari. În fiecare din aceste reacții, denumite moleculare, numărul de perechi de electroni se conservă, astfel încît energia de corelație a suprasistemului rămîne aproximativ constantă în cursul procesului. Astfel, calculul poate fi efectuat la nivelul aproximației SCF, fără a fi nevoie de aplicarea sistematică a interacției configuraționale. În plus, se poate calcula numai

acea porțiune din hipersuprafața de energie potențială necesară pentru a determina calea de reacție corespunzătoare transformării respective.

Originalitatea acestei lucrări constă în analiza detaliată a proprietăților energetice, geometrice și electronice ale supermoleculi de-a lungul căii de reacție. În particular, evoluția centroidului distribuției de sarcină a orbitalelor moleculare localizate (LMO) permite punerea în evidență a reorganizării perechilor de electroni în cursul reacției și permite astfel determinarea mecanismului. Detalii asupra acestei probleme pot fi găsite în altă lucrare [78]. În cele ce urmează ne vom limita numai la discuția mecanismelor de reacție.

### *Cicloadițiile 1,3-dipolare*

Conceptul de „dipol 1,3” a fost introdus de către Huisgen [79], la începutul anilor șaizeci. După Huisgen, un dipol-1,3 este un compus izoelectronic cu anionul propargil:



sau cu anionul



care posedă 22 și respectiv 24 electroni, dintre care patru sînt electroni  $\pi$  delocalizați pe trei centre adiacente. Fiecare dipol-1,3 poate reacționa cu un compus nesaturat, denumit dipolarofil, pentru a da un heterociclu de cinci atomi. Aceste cicloadiții care implică 3+2 centre sînt descrise de simbolul  $3 + 2 \rightarrow 5$  sau, mai explicit prin ecuația generală:



în care a,b,c sînt cel mai frecvent un grup  $\text{CH}_2$  sau  $\text{NH}$  sau un atom de oxigen. Dipolii de tipul anionului de propargil care au un „sistem  $\pi$  ortogonal” sînt liniari, ceilalți au structură unghiulară.

Să rezumăm cele mai importante rezultate experimentale privind cicloadițiile 1,3-dipolare și concluziile pe care le sugerează. Stereospecificitatea reacțiilor 1,3-dipolare cu alchenele l-au condus pe Huisgen să propună un mecanism concertat pentru aceste adiții. Cele două legături noi se formează simultan, într-un mod sincron sau asincron. Aceasta înseamnă că populația uneia dintre legături va crește mai mult decît cealaltă odată cu scăderea coordonatei de reacție. De asemenea, nu apare nici un intermediar pe parcursul reacției. Cicloadițiile 1,3-dipolare sînt reacții concertate atît din punct de vedere geometric, cît și energetic. Urmează că un mecanism în două etape care ar implica un intermediar biradical, pare a fi foarte improbabil. În plus, influența foarte redusă a polarității solven-

tului asupra vitezei de reacție pune în discuție existența unui intermediar amfiionic.

Din punct de vedere cinetic, cicloadițiile 1,3-dipolare sînt reacții de ordinul doi, caracterizate prin energii de activare mici, între 8 și 18 kcal mol<sup>-1</sup>, și entropii de activare mari negative, între -20 și -40 Gibbs. Acest ultim rezultat este și el în concordanță cu un mecanism concertat, care implică un complex activat cu un înalt grad de organizare. În plus, este de remarcă faptul că energiile de activare ale reacțiilor ozonului cu olefinele sînt aproape 0 kcal mol<sup>-1</sup>. După Huisgen, moleculele reactante se apropie una de cealaltă în două plane paralele și, în cazul dipolilor liniari, orbitalii  $\pi$  ai reactanților vor interacționa înainte de deformarea dipolului. În terminologia Woodward-Hoffman dipolul și dipolarofilul se apropie unul de celălalt într-un mod suprafacial-suprafacial și reacția este clasificată ca o cicloadiție ( $\pi_s^4 + \pi_s^2$ ), cu simetrie permisă în starea fundamentală.

Cicloadițiile 1,3-dipolare între molecule asimetrice pot fi regioselctive, regiospecifice sau neregiospecifice, după cum se arată în figura 6.41.

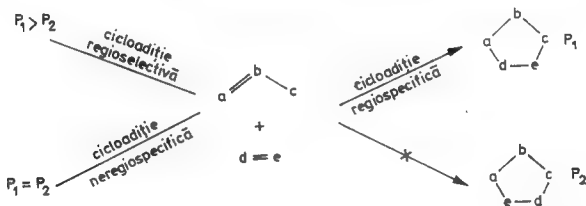


Fig. 6.41. — Regioselctivitatea și regiospecificitatea reacției de cicloadiție 1,3-dipolară.

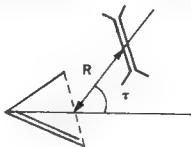
Aceste rezultate experimentale sugerează posibilitatea de a explora numai zona din hipersuprafața de energie potențială care corespunde mecanismului concertat. Rezumăm mai jos principalele rezultate obținute în studiul teoretic a 41 de reacții, la nivelul aproximației SCF, utilizînd un set de bază STO-3G, cu ajutorul programului Gauss-70. Acest set de bază s-a dovedit destul de exact pentru a fi utilizat în studiul reacțiilor între molecule neutre în starea fundamentală, presupunînd un mecanism concertat.

(a) *Rezultate geometrice.* A priori, în cicloadițiile 1,3-dipolare, reactanții se pot apropia unul de altul fie în două plane, paralele sau nu (apropiere de tip P), sau în același plan (apropiere de tip C). Unghiul  $\tau$ , definit în figura 6.42 permite discernarea cantitativă a acestor două situații. De exemplu,  $\tau = 0$  pentru apropierea coplanară și  $\tau = 90^\circ$  pentru cea paralelă.

S-a găsit că apropierea coplanară este favorizată în mod sistematic în cazul dipolilor liniari, în timp ce cea „paralelă” în cazul dipolilor cu

structură unghiulară. Acest rezultat poate fi explicat după cum urmează. Structura plană a supermoleculei corespunzătoare dipolului liniar permite delocalizarea electronilor  $\pi$ , conducind la stabilizarea stării de tranziție

Fig. 6.42. — Definiția lui  $\tau$  (unghiul „anvelopă”).



Pe de altă parte, apropierea coplanară prezintă un mare dezavantaj în cazul dipolilor unghiulari, ca nitrona și carbonililida, deoarece necesită rotirea grupelor  $\text{CH}_3$  și în consecință, desfacerea legăturilor  $\pi$  pentru a realiza starea de tranziție. În plus, asincronismul mecanismului concertat este întotdeauna relativ mic.

În general, geometria stării de tranziție este apropiată de aceea a reactanților. Aceasta ar putea fi un artefact al metodologiei alese, care supraestimează căldura de reacție. Astfel conform postulatului lui Hammond, asemănarea complexului activat cu reactanții este de asemenea supraestimată.

În cele din urmă, parametrul intermolecular  $R$  în starea de tranziție este cuprins între 1,85 Å și 2,35 Å, în funcție de reacția considerată. Pentru diferite perechi de atomi (ad și ce) ele corespund următoarelor valori medii ( $\bar{d}$ ) și deviații standard ( $S$ ):

$$\text{C}-\text{C } \bar{d} = 2,28 \text{ Å}; \quad S = 0,07 \text{ Å}$$

$$\text{C}-\text{N } \bar{d} = 2,16 \text{ Å}; \quad S = 0,08 \text{ Å}$$

$$\text{C}-\text{O } \bar{d} = 2,19 \text{ Å}; \quad S = 0,06 \text{ Å}$$

$$\text{N}-\text{N } \bar{d} = 2,05 \text{ Å}; \quad S = 0,09 \text{ Å}$$

$$\text{N}-\text{O } \bar{d} = 2,07 \text{ Å}; \quad S = 0,05 \text{ Å}$$

(b) *Rezultate electronice.* Reorganizarea electronică ce are loc în timpul reacției poate fi descrisă de sarcinile nete ale atomilor și de centrozii de sarcină ai orbitalelor moleculare localizate. Transferul de sarcină de la o moleculă la alta este evaluat prin relația :

$$t = - \sum_A q_A \quad (6.108)$$

unde  $q_A$  reprezintă sarcina netă a atomului  $A$  și sumarea se extinde peste toți atomii dipolarofilului. Astfel  $t$  este pozitiv când transferul de sarcină are loc dinspre dipol spre dipolarofil.

Valoarea lui  $t$  este întotdeauna mică. Ea nu depășește 0,2  $e^-$  la starea de tranziție și este cel mai adesea pozitivă. În plus, este corelată cu

natura substituenților din dipol și dipolarofil, după cum reiese din tabelul 6.47.

Tabelul 6.47

Influența substituenților asupra lui  $t^*$

Reacția	$t^*$ ( $e^-$ )
$C_2H_4 + CH_2N_2$	0,060
$C_2H_4 + CNCHN_2$	0,035
$C_2H_4 + CH_3CHN_2$	0,067
$CNCH=CH_2 + CH_2N_2$	0,098
$CH_3CH=CH_2 + CH_2N_2$	0,055

Evoluția centroidului distribuției de sarcină în vecinătatea stării de tranziție oferă o descriere adecvată a rearanjării electronilor în cursul reacției chimice.

Ca un prim exemplu vom considera cicloadiția diazometanului la etilenă. După cum reiese din figura 6.43, la starea de tranziție

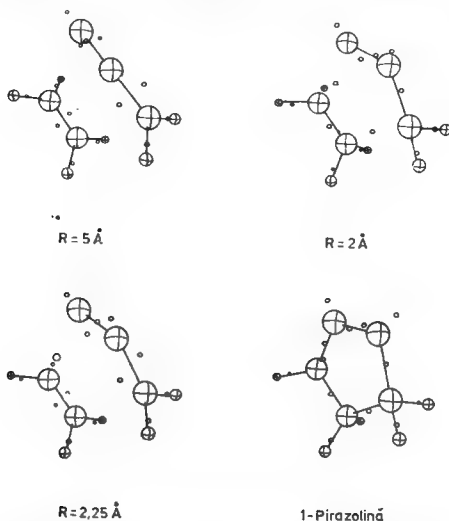


Fig. 6.43. — Evoluția centroizilor de sarcină în lungul căii de reacție la cicloadiția diazometanului la etilenă.  
Reprodusă cu acordul Societății Științifice din Bruxelles.

( $R = 2,25 \text{ \AA}$ ) noile legături nu sînt încă formate, chiar dacă se observă o oarecare deplasare a centroizilor. Imediat după starea de tranziție ( $R = 2,00 \text{ \AA}$ ) se observă o totală reorganizare a centroizilor care prefigurează distribuția de sarcină în produsul ciclic de reacție (1-pirazolina). Se observă că electronii noii legături CC provin din dipol, iar cei din noua legătură CN din dipolarofil. În final, perechea neparticipantă de pe primul atom de azot central din diazometan provine din migrarea unei perechi

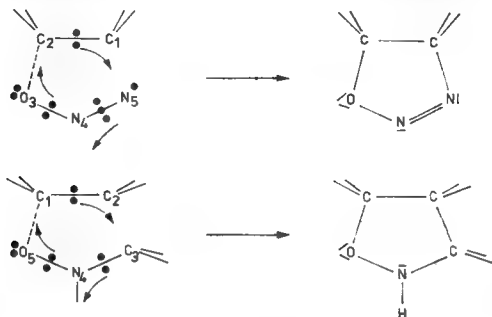
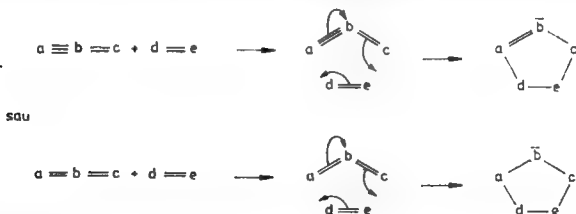


Fig. 6.44. — Evoluția centroizilor de sarcină în două cicloadiții 1,3-dipolare tipice.

de electroni dintr-o triplă legătură NN a dipolului. Această cicloadiție decurge printr-o mișcare ciclică a celor șase electroni  $\pi$  ai celor două molecule, care are loc imediat după starea de tranziție. De fapt, acest rezultat este general, oricare ar fi natura dipolului și este ilustrat de cele două exemple din figura 6.44 [80].

Mecanismul electronic al cicloadițiilor 1,3-dipolare este la ora actuală bine stabilit. El poate fi descris în mod simbolic prin :



Direcția de migrare a legăturii pentru câteva reacții tipice este redată în fig. 6.45. Se indică de asemenea prima legătură formată și sarcinile nete ale atomilor terminali ai moleculei. Aceste rezultate sugerează că direcția



de migrare a legăturii  $\pi$  este determinată de sarcinile atomilor terminali ai reactanților. Într-adevăr formarea noilor legături începe întotdeauna de la capătul cel mai negativ al moleculei.

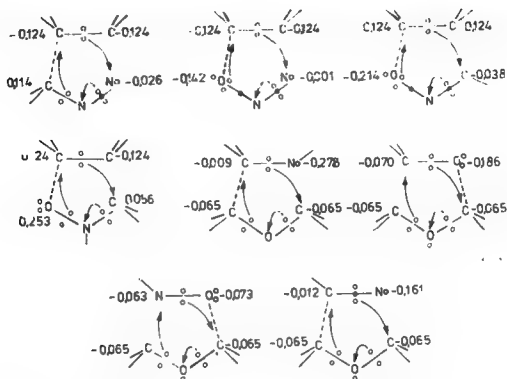


Fig. 6.45. — Deplasarea centrozilor de sarcină într-o serie de cicloadiții 1,3-dipolare reprezentative.

Aceste rezultate permit deducerea unor reguli simple care determină regiospecificitatea cicloadițiilor 1,3-dipolare; ca urmare se poate da și o definiție generală a conceptului de adiție normală.

(a) Capătul cel mai negativ al unui dipol (dipolarofil) acționează ca un „donor” de legătură  $\sigma$ ; celălalt capăt al moleculei se comportă ca un „acceptor” al legăturii  $\sigma$ .

(b) În general dipolul și dipolarofilul vor reacționa plasându-și centrele complementare față în față. Prin definiție, această situație corespunde unei adiții normale ca având cea mai mică energie de activare.

Astfel se poate presupune că regioselectivitatea unei cicloadiții 1,3-dipolare depinde de valorile relative ale sarcinilor nete ale atomilor terminali ai celor două molecule, ceea ce explică rezultatele experimentale descrise în fig. 6.41.

Aceste rezultate teoretice pot fi utilizate pentru a propune variante originale de sinteză a diferiți heterocicli, ca de pildă cei din fig. 6.46. Este de remarcat că, pentru dipolarofili, se pot folosi sarcinile nete  $\pi$ , ale căror valori calitative sînt ușor de prevăzut datorită teoriei rezonanței.

(c) *Rezultate energetice.* Proprietățile energetice calculate la nivel STO-36 sînt foarte puțin precise. De aceea numai valorile lor relative într-o serie omogenă de reacții poate fi considerată ca semnificativă. În particular, așa cum s-a arătat mai sus, căldurile de reacție sînt mult supraestimate. Pe de altă parte, barierele de activare teoretice se corelează

foarte bine cu energiile de activare experimentale (vezi fig. 6.47). Este de remarcat de asemenea că bariera de activare pentru adiția normală este în general mai joasă decât bariera pentru reacția inversă.

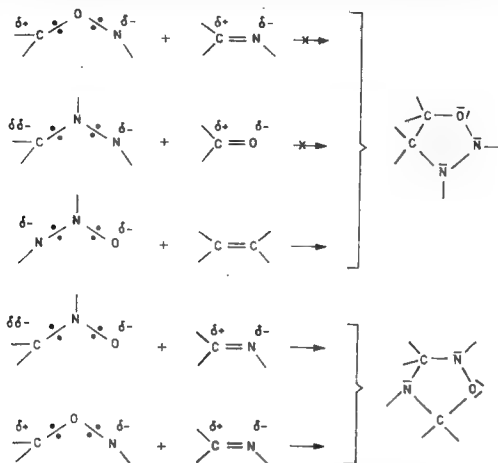


Fig. 6.46. — Propuneri de sinteză a unor heterocicli.

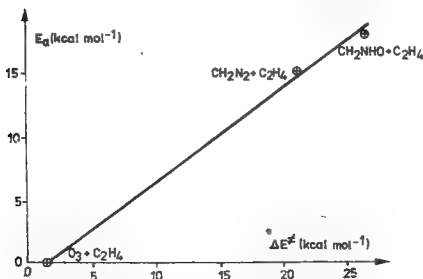


Fig. 6.47. — Energii de activare în funcție de bariere de activare.

Recent, s-a făcut o analiză statistică a rezultatelor teoretice obținute asupra cicloadițiilor 1,3-dipolare cu scopul de a determina parametrii

esențiali pentru energiile de activare ale acestor reacții [81]. Rezumăm mai jos principalele rezultate ale acestei analize :

(a) Cicloadițiile 1,3-dipolare sînt caracterizate în mai mare măsură de tipul dipolului decît de natura dipolarofilului.

(b) Analiza de regresie între variabilele care caracterizează reac-tanții și variabila dependentă  $\Delta E^*$ , care caracterizează starea de tranziție, conduce la o relație care redă cel mai bine bariera de activare a reacțiilor alese :

$$\begin{aligned}\Delta E^* = & 0,027 \Delta E - 11,9 q_d - 14,1 q_e + 67,6 q_b \\ & - 396 q_a + 0,113 E_{cd} - 0,230 E_{cb} + 0,180 E_{ab} \\ & - 1,29 \mu_{de} + 3,59 \mu_{abc}\end{aligned}$$

unde  $\Delta E$  este căldura teoretică de reacție,  $q_i$  sarcina netă a atomului  $i$ ,  $E_{ij}$  energia de legătură semiempirică a legăturii  $ij$  [82] iar  $\mu$  momentul de dipol teoretic al moleculei date (abc sau de).

Primul termen permite o estimare a valabilității relației Evans-Polanyi. Coeficienții de regresie asociați sarcinilor atomice arată că scăderea energiei de activare este asociată cu pozitivarea atomilor a din dipol și e din dipolarofil. Această concluzie este de fapt o variantă îmbunătățită a celei anterioare, care se baza pe importanța sarcinii negative pe centrele c și d. În funcție de sarcinile nete, cea mai favorabilă situație poate fi descrisă prin :



comparabilă cu cea propusă anterior :



Putem acum reformula regula normal/invers în modul următor : „Dacă sarcinile nete sînt astfel încît  $q_e$  este mai pozitiv (sau mai puțin negativ) decît  $q_d$  și  $q_a$  și mai pozitiv (sau mai puțin negativ) decît  $q_c$ , adiția normală va conduce la legăturile noi  $\sigma$ , ad și ce și va avea o energie de activare mai joasă decît adiția inversă, în care noile legături  $\sigma$  sînt ae și cd”. Această regulă reprezintă un instrument foarte util, care permite raționalizarea regiochimiei cicloadițiilor 1,3-dipolare. Este de asemenea de remarcat faptul că valoarea coeficientului de regresie pentru  $E_{ae}$  explică de ce dipolarofili acetilenici conduc la bariere de activare mai mari decît cei etilenici. Similar, coeficienții de regresie corespunzători lui  $E_{bc}$  și  $E_{ab}$  explică de ce dipolii de tip propargil conduc la bariere de activare mai mari decît cei de tip alil. Putem conchide că această tratare a cicloadițiilor 1,3-dipolare explică în mare măsură datele teoretice și experimentale existente și propune un mecanism general pentru a descrie atît

mişcările electronice cit și cele nucleare care determină acest gen de reacții. Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu multe fapte experimentale și cu alte studii teoretice la același nivel de aproximare, [83] sau bazate pe metode mai sofisticate [84].

### Închideri de ciclu la dipoli 1,5

Dipolii 1,3-substituiți cu un grup nesaturat sînt adesea denumiți dipoli-1,5. Ciclizarea lor termică duce la o mare varietate de heterocicli de cinci atomi, după cum reiese din fig. 6.48. Vom descrie acum mecanismul

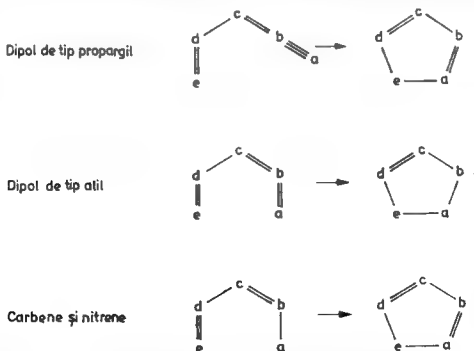


Fig. 6.48. — Ciclizări 1,5-dipolare.

unor închideri de ciclu tipice, dedus din date teoretice. Mai precis, vom considera ciclizarea termică a speciilor de tip propargil derivate de la  $\text{HN}_3$ , adică azidoazometin și vinil azida în care  $d = e$  corespunde respectiv la  $\text{CH}=\text{NH}$  și  $\text{CH}=\text{CH}_2$ .

(a) *Izomerizarea azidotetrazolului* [85]. Parametrii unghiulari utilizați în procedeul de optimizare sînt definiți în figura 6.49. Distanța între ato-

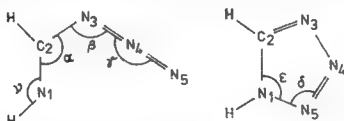


Fig. 6.49. — Parametrii unghiulari în izomerizarea azidotetrazolului. Reprodusă cu acordul Smith și Jones, Copyright American Chemical Society 1982.

mii  $\text{N}_1$  și  $\text{N}_5$  a fost aleasă drept coordonată de reacție pentru determinarea căii de reacție. S-a găsit că procesul de ciclizare implică trei etape, după

cum se arată în figura 6.50. Prima etapă se încheie la starea de tranziție și este caracterizată printr-o micșorare a unghiului  $\gamma$ , paralel cu alungirea legăturilor  $N_3N_4$  și  $N_4N_5$ . În timpul acestei etape, unul dintre centroizii triplei legături  $N_3N_4$  se deplasează pentru a forma o pereche neparticipantă

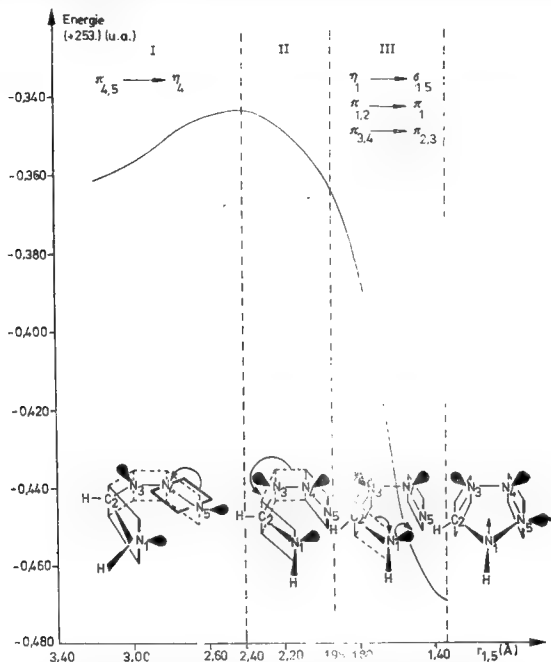


Fig. 6.50. — Călea de reacție pentru izomerizarea azidotetrazolului. Reprodusă cu acordul Societății Științifice din Bruxelles.

pe  $N_4$ . Creșterea concomitentă de energie este relativ mică, și poate fi considerată ca energia de activare a procesului de ciclizare.

Cea de a doua etapă corespunde unei micșorări a unghiului  $\alpha$  la valoarea găsită în tetrazol. Unghiurile  $\gamma$  și  $\nu$  variază simultan dar singura legătură care se modifică apreciazabil în cursul acestei etape este  $N_4N_5$ . Concomitent cu aceste modificări de geometrie, unul dintre centroizii  $N_3N_4$  începe să migreze către legătura  $C_2N_3$ , în timp ce sistemul este stabilizat în mod apreciazabil.

Modificările cele mai importante în structura supersistemului apar în etapa a treia. Toți parametrii structurali capătă valorile corespunzătoare produsului de reacție; se formează legătura  $\sigma$  între atomii  $N_1$  și  $N_5$ , pe seama perechii neparticipante a lui  $N_1$ , în timp ce electronii  $\pi$  ai legăturii  $N_3N_4$  formează în final legătura dublă între  $C_2N_3$ . În ultima fază, doi electroni  $\pi$  ai legăturii  $C_2N_1$  devin o pereche neparticipantă pe atomul  $N_1$  din tetrazol.

Cheia întregului proces este prezența dubletului neparticipant pe  $N_1$  în sistemul neciclizat. Acesta permite formarea noii legături  $\sigma$  fără a necesita rotirea grupului  $NH$  în jurul legăturii duble  $C_1N_1$  — proces care ar fi net dezavantajat din punct de vedere energetic. Acesta este un rezultat general care explică energia de activare relativ mică la ciclizarea dipolilor 1,5 prin aducerea unui dublet electronic pe atomul e. Această energie de activare este în principal datorată deformării fragmentului azidă, în timp ce în cazul procesului invers se datorește ruperii legăturii  $N_1N_5$  și scăderii energiei de rezonanță în trecerea de la tetrazol la complexul activat.

Pe baza acestor rezultate se poate anticipa că factorii care cresc disponibilitatea perechii neparticipante pe atomul e vor favoriza ciclizarea. Reciproc, protonarea acestui atom va împiedica această reacție.

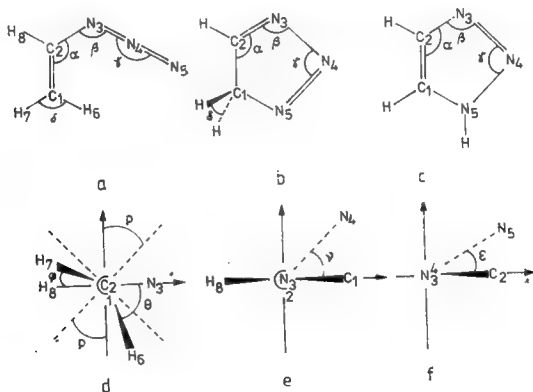


Fig. 6.51. — Parametrii unghiulari pentru ciclizarea vinilazidei. Reprodusă cu acordul Smith și Jones, Copyright American Chemical Society 1982.

(b) *Izomerizarea vinil-azidă-vinil triazol* [86]. Este interesant de comparat izomerizarea vinilazidei la azidotetrazol în medii acide și neutre. Parametrii unghiulari pentru optimizarea ciclizării vinil-azidei sînt redați în figura 6.51. Și aici procesul de ciclizare implică trei etape, așa cum

reiese din figura 6.52. Prima etapă poate fi denumită „zona azidei”, deoarece supermolecula este asemănătoare reactantului, deși azida face un unghi la  $N_4$ . Cea de a doua este „zona de tranziție” în care grupul  $CH_2$  începe să se rotească. În etapa a treia, care poate fi denumită „zona triazolului”, sistemul este asemănător produsului de reacție (vinil-triazolul).

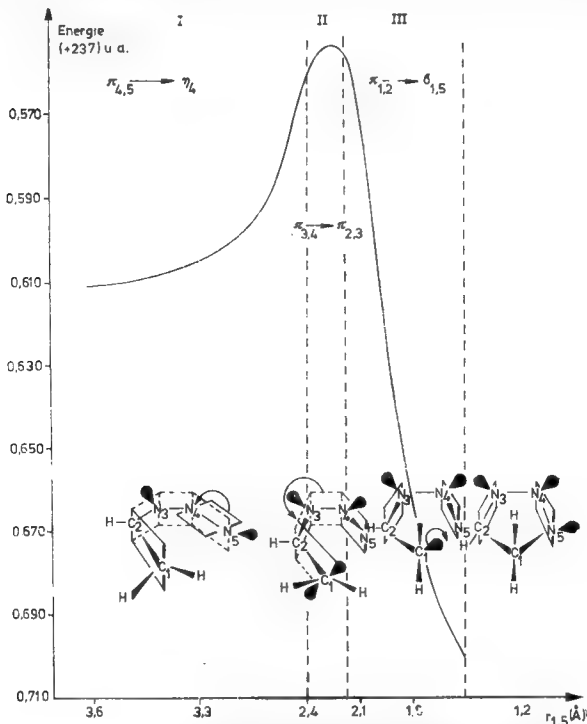


Fig. 6.52. — Calea de reacție pentru ciclizarea vinilazidei. Reprodusă cu acordul Societății Științifice din Bruxelles.

Se găsește că „zona azidei” reprezintă procesul de formare a unei perechi neparticipante pe atomul de azot  $N_4$ , în timp ce sistemul  $\pi$  al moleculei rămâne practic nemodificat. În zona de tranziție au loc cele mai multe modificări electronice majore. În final, în zona a treia, se formează

treptat legătura între  $C_1$  și  $N_5$ . Energia de activare pentru ciclizarea vinil-azidei se datorește modificării unghiului  $\gamma$  și întreruperii sistemului  $\pi$ , prin rotirea grupei terminale  $CH_2$ ; energia de activare a procesului invers este în principal datorată ruperii legăturii  $C_1N_5$ . Acest fapt reprezintă un rezultat general valabil pentru orice ciclizare 1,5-dipolară, în care dipolul nu posedă un dublet neparticipant pe atomul e. Este, de exemplu, cazul azidoazometinei protonate, pentru care calea de reacție la închiderea de ciclu s-a găsit întrutotul similară celei a vinil-azidei, ambele reacții fiind caracterizate de o mare energie de activare. În figura 6.53 sint sintetizate

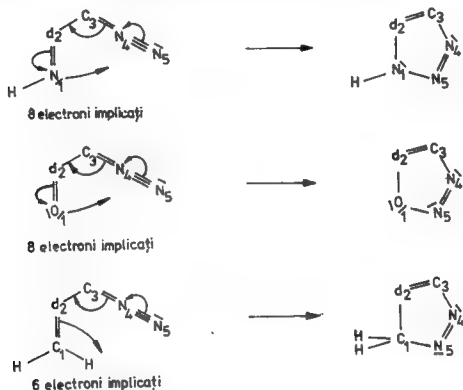


Fig. 6.53. — Mecanismul electronic al ciclizării 1,5-dipolilor de tip propargil.

principalele trăsături ale mecanismului electronic al ciclizării dipolilor 1,5 — de tip propargil. Se observă că reacția implică migrarea a opt sau șase electroni, după cum centrul e are sau nu un dublet neparticipant.

Aceste concluzii pot fi generalizate la alte tipuri de dipoli 1,5, fără a efectua alte calcule.

### Reacția apei cu dipolii-1,3 [87]

Aceeași metodologie a fost utilizată și în determinarea mecanismului unor reacții de adiție ale apei cu dipolii-1,3. În cele ce urmează se descriu rezultatele obținute în cazul acidului fulminic și a acetonitril-oxidului. Fără a intra în detalii, vom rezuma principalele caracteristici ale reacției apei cu acidul fulminic. Se găsește că adiția decurge în două etape. Prima implică deformarea acidului fulminic în modul E (*trans*), pe măsură ce atomul de oxigen din molecula de apă se apropie de atomul de carbon. Aceasta face ca produsul să adopte configurația Z, după cum s-a constatat ex-



perimental în toate reacțiile analoage. În figura 6.54 este reprezentată structura stării de tranziție și aceea a produsului (hidroxiformaldoxima).

Cea de a doua etapă, care începe după starea de tranziție, constă în transferul unui atom de hidrogen de la molecula de apă către cea de acid fulminic. Din punct de vedere electronic, se găsește că deformarea dipolului duce la formarea unei perechi neparticipante pe atomul de azot cen-

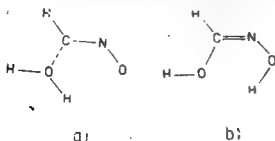


Fig. 6.54. — Structura complexului activat (a) și a produsului reacției  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCNO}$  (b).

tral din legătura triplă inițială CN. Celelalte deplasări electronice au loc după starea de tranziție, și implică deplasarea progresivă de la un atom de oxigen către celălalt și formarea noii legături (CO). Această rearanjare electronică este redată în figura 6.55, sau, utilizând notațiile uzuale, prin următoarea ecuație :



Opt electroni sînt implicați în această deplasare ciclică de legături și perechi neparticipante.

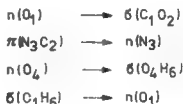
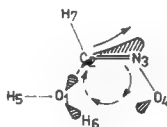


Fig. 6.55. — Mișcări electronice în reacția apei cu acidul fulminic. Reprodus cu permisiunea domnilor Smith și Jones, copyright American Chemical Society (1982).

Același tip de calcule arată că adiția apei la acetonitril-oxid prezintă o barieră de activare semnificativ mai mare decât cea obținută pentru adiția la acidul fulminic.

Ambele reacții sînt concertate (fiind de tipul  $4\pi + 2s$ ) dar puternic asinerone. În plus, transferul protonului în starea de tranziție are loc fără barieră de energie. Produsul de adiție este o oximă cu configurația *Z s-trans* la legătura  $\text{O}_1$  și *s-cis* în raport cu legătura  $\text{N}_3\text{O}_4$ .

Această formă a hidroxiformaldoximei nu este cea mai stabilă : odată obținut, ar putea evolua către alte structuri [88]. Totuși astfel de modificări apar mult după starea de tranziție și nu afectează concluziile precedente.

## Bibliografie

1. The Chemical Society, *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society Special Publication, no. 11, London, 1958.
2. J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
3. Quantum Chemistry Program Exchange, *Guide and Index to QCPE Catalog*, **13**, 44 (1981).
4. QCPE Programs 236, 368, 391, 406, *Q.C.P.E. Catalog*, **11** (1979).
5. P. W. Payne, L. C. Allen, Barriers to rotation and inversion, in *Modern Theoretical Chemistry* (Ed. H. F. Schaefer III), Vol. 4, Plenum Press, New York (1977).
6. R. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, 1929.
7. J. W. Linnett, *The Electronic Structure of Molecules—A New Approach*, Methuen, London, 1966.
8. R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht, 1974.
9. G. W. Wheland, *The Theory of Resonance and its Application to Organic Chemistry*, Wiley, New York, 1953.
10. J. M. Foster, S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960); S. F. Boys, in *Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State*, (Ed. P. O. Löwdin), Academic Press, New York, 1966, p. 253.
11. J. A. Pople, K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
12. G. Leroy, D. Peeters, in *The Transferable Properties of Localized Orbitals in Localization and Delocalization in Quantum Chemistry*, (Eds. G. Chalvet et al.), Vol. 1, Reidel, Dordrecht, 1975, p. 207; G. Leroy, D. Peters, A. Deplus, M. Tihange, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 213 (1979).
13. E. Kapuy, C. Kozmutza, M. E. Stephens, *Theoret. Chim. Acta*, **43**, 175 (1976); R. Daudel, M. E. Stephens, I. G. Csizmadia, C. Kozmutza, E. Kapuy, J. D. Goddard, *Internat. J. Quantum Chem.*, **11**, 665 (1977).
14. M. Tihange, Ph. D. Thesis, Catholic University of Louvain, 1983.
15. G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1950, p. 343.
16. R. Daudel, A. Laforge, C. Vroelant, *J. Chim. Phys.*, **5**, 44 (1952); M. Roux, S. Besnainou, R. Daudel, *J. Chim. Phys.*, **218**, 939 (1956).
17. G. Leroy, *Structure and properties of free-radicals — a theoretical contribution*, in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Reidel, New York, 1981, p. 253.
18. W. C. Easley, W. Weltner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 197 (1970).
19. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **24**, 764 (1956); D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.*, **29**, 43 (1958).
20. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2147 (1963); D. Lazdins, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **44**, 1600 (1966).
21. M. Sana, G. Leroy, *Theochem.*, **76**, 259 (1981).
22. J. B. Moffat, A. J. Knowles, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 215 (1966).
23. A. Langseth, C. Møller, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 725 (1950); G. D. Craineat și K. H. Thompson, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1273 (1953); T. Migazaiva, *J. Chem. Phys.*, **29**, 421 (1958).
24. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, Van Nostrand-Reinhold, New York, 1945.
25. W. J. Hehre, R. Ditchfield, H. Radom, J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).
26. W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2258 (1972).
27. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.*, **69**, 279 (1969).
28. L. Radom, W. A. Lathan, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 5339 (1971).
29. J. D. Cox and G. Pilcher, *Thermochemistry in Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970.

30. M. Sana, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 139 (1981).
31. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed., Department of Commerce Washington D.C. (1971).
32. G. Leroy, C. Wilante, D. Peeters, M. Khalil, *Ann. Soc. Scient. Bruxelles*, **95**, III—IV, 157 and references therein (1981).
33. D. Griller, K. V. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 13 (1976).
34. M. J. S. Dewar, H. N. Schmeising, *Tetrahedron*, **5**, 166 (1959), **11**, 96 (1960).
35. K. J. Laidler, *Can. J. Chem.*, **34**, 626 (1956).
36. H. M. Rosenstock, K. Draxl, B. W. Steiner, J. T. Herron, Energetics of gaseous ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, suppl. no. 1 (1977).
37. H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 539 (1975).
38. G. Leroy, D. Peeters, C. Wilante, *Theochem.*, **95**, III—IV, 157 and references therein (1981).
39. L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 691 (1978).
40. P. G. Gassman, J. J. Talley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1214 (1980); D. A. Dixon, P. A. Charlier, P. G. Gassman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 3957 (1980); M. N. Paddon-Row, C. Santiago, K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 6561 (1980); W. F. Reynolds, P. Dais, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1795 (1981).
41. S. G. Christov, *Lecture Notes in Chemistry. Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*, Vol. 18, Springer-Verlag, 1980.
42. I. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 1941.
43. R. Fowler, E. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, 1939, p. 517; B. Swolinski, H. Eyring, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2702 (1947).
44. H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935); *Chem. Rev.*, **17**, 65 (1935); *Trans. Far. Soc.*, **34**, 41 (1938).
45. R. Daudel, *Quantum Theory of Chemical Reactivity*, Reidel, Dordrecht, 1973.
46. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., Wiley, 1976, Cap. I.
47. E. P. Wigner, *Z. Phys. Chem.*, **B19**, 203 (1933).
48. B. C. Garret, D. G. Thruhar, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1079 (1979).
49. R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc.*, **A139**, 466 (1933).
50. S. G. Christov, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76**, 507 (1972).
51. V. I. Goldanskii, *Chemica Scripta*, **13**, 1 (1978—79).
52. R. B. Bernstein, in *Atom-Molecule Collision Theory*, R. B. Bernstein (Ed.), Plenum Press, 1977, Cap. I, p. 1.
53. J. Ross, Molecular beams, *Adv. Chem. Phys.*, **10** (1966).
54. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
55. M. Karplus, in *The World of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 1974, p. 101.
56. D. A. Michz, *Adv. Chem. Phys.*, **30**, 7 (1975).
57. D. R. Herschbach, in *Potential Energy Surfaces in Chemistry*, W. A. Lester, Jr (Ed.) IBM Research Lab. Pub., 1971, p. 44.
58. H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, Wiley, 1946.
59. B. J. Matkowsky, Z. Schuss, *SIAM J. Appl. Math.*, **33**, 365 (1977); Z. Schuss, B. J. Matkowsky, *SIAM J. Appl. Math.*, **35**, 604 (1979).
60. S. Chandrasekhar, in *Stochastic Problems in Physics and Astronomy—Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, N. Wax (Ed.), Dover, 1945.
61. H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940).
62. J.-L. Villaveces, Ph. D. Thesis, Louvain la Neuve, 1981.
63. B. Huron, J.-P. Malrieu, P. Rancurel, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5745 (1973).
64. D. R. Stull, M. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, Nat. Bur. Standards, Washington, D.C., 1971.
65. S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed., Wiley, 1976, p. 86 și de asemenea p. 147.
66. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Far. Soc.*, **34**, 11 (1938).
67. G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 334 (1954).
68. R. R. Baldwin, R. W. Walker, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 361 (1973).
69. J. A. Kerr, M. J. Parsonage, *Evaluated Kinetic Data of Gas Phase Hydrogen Transfer Reactions of Methyl Radicals*, Butterworths, 1976.
70. M. Denissy, R. Lesclaux, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2898 (1980).
71. N. R. Greiner, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1070 (1970).
72. R. Foon, M. Kaufmann, *Prog. React. Kinetics*, **8**, 81 (1975).
73. R. Shaw, *J. Chem. Ref. Data*, **7**, 1179 (1978).
74. R. Zellner, *J. Phys. Chem.*, **83**, 18 (1979).
75. P. D. Pacey, J. H. Purnell, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, **I**, **68**, 1462 (1972).
76. D. D. Davis, S. Fischer, R. Schiff, *J. Chem. Phys.*, **61**, 2213 (1974).

77. W. A. Pryor, W. H. Davis, J. P. Staley, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 4754 (1973).
78. G. Leroy, M. Sana, L. A. Burke, M.-T. Nguyen, in *Quantum Theory of Chemical Reactions* (Eds. R. Daudel, A. Pullman, L. Salem și A. Veillard), Reidel, 1980, p. 91; M.-T. Nguyen, Ph. D. Thesis, Louvain-la-Neuve, 1980.
79. R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2**, 565 (1963).
80. *The Cycloaddition of Nitron to Ethylene*, Film bazat pe lucrarea lui Leroy și M. Sana, produs de G. Leroy și realizat de J. Leyder (Louvain, 1978).
81. M. Sana, G. Leroy, G. Dive, M. T. Nguyen, *Theochem.*, **89**, 147 (1982).
82. G. Leroy, M. Sana, *Tetrahedron*, **32**, 709 (1976); G. Leroy, M. T. Nguyen and M. Sana, *Tetrahedron*, **34**, 2459 (1978).
83. D. Poppinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 486 (1976).
84. A. Kemernicki, J. D. Goddard, J. F. Schaefer III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 1763 (1980).
85. L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 1685 (1976).
86. L. A. Burke, G. Leroy, M. T. Nguyen, M. Sana, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 3668 (1978).
87. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, K. J. Dignam, F. Hegarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 573 (1980).
88. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, *Bull. Soc. Chim.*, **90**, 681 (1981).

### **Partea a III-a**

## **Pătrunzînd mai în adîncime în mişcarea nucleelor**

## Noțiuni de bază

### A. Hipersuprafețe de energie potențială

#### 7.1. Funcția de coordonate nucleare

##### 7.1.1. Aproximația Born-Oppenheimer

Ecuatia Schrödinger independentă de timp pentru un sistem de  $N$  nuclee și  $n$  electroni este :

$$\left[ \left( -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j \right) + \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i \right) + \left( \sum_{j < j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{r_{jj'}} \right) + \right. \\ \left. + \left( \sum_{i < i'} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right) + \left( - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right) \right] \Psi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (7.1) \\ = W \Psi(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n)$$

Dacă notăm cu  $T_N$  și  $T_E$  operatorii energiei cinetice ai nucleilor și respectiv, electronilor și cu  $V$  energia potențială totală, expresia precedentă se scrie :

$$(T_N + T_E + V) \Psi = W \Psi \quad (7.2)$$

Deoarece  $T_N$  variază invers proporțional cu masa nucleului și  $T_E$  cu masa electronului,  $T_N$  poate fi considerat ca o perturbare în raport cu  $T_E$ . Pe baza teoriei perturbațiilor putem scrie :

$$H^{(0)} = T_E + V \\ H^{(1)} = T_N \quad (7.3)$$

cu

$$H = T_N + T_E + V = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}$$

$\lambda$  fiind utilizat numai pentru a indica ordinul de mărime mai mic al operatorului de perturbare  $H^{(1)}$ , comparativ cu  $H^{(0)}$ .

Similar, pentru funcția de undă ( $\Psi$ ) și pentru energie ( $W$ ) putem scrie următoarele dezvoltări :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots$$

$$W = W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots \quad (7.4)$$

Introducem aceste expresii în ecuația lui Schrödinger :

$$(H^{(0)} + \lambda H^{(1)}) (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) = (W^{(0)} + \lambda W^{(1)} + \dots) (\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \dots) \quad (7.5)$$

Separăm această expresie până la perturbarea de ordinul întâi :

$$H^{(0)} \Psi^{(0)} = W^{(0)} \Psi^{(0)}$$

$$\begin{aligned} H^{(1)} \Psi^{(0)} + H^{(0)} \Psi^{(1)} &= W^{(1)} \Psi^{(0)} + W^{(0)} \Psi^{(1)} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (7.6)$$

Ecuația de ordin zero corespunde mișcării electronilor în câmpul nucleilor considerați fieși. Valorile proprii corespunzătoare depind numai de coordonatele nucleilor ( $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\}$ ).

În cea mai simplă aproximație, vom admite separabilitatea mișcărilor electronică și nucleară. Funcția neperturbată  $\Psi^{(0)}$  va fi de forma :

$$\Psi^0(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \approx \chi^{(0)}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \Phi^{(0)}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) \quad (7.7)$$

Ecuația Schrödinger devine :

$$[T_N(R) + T_E(r) + V(Rr)] \chi^0(R) \Phi^0(Rr) = W \chi^0(R) \Phi^0(Rr) \quad (7.8)$$

Multiplicăm această expresie cu  $\Phi^*(Rr)$  și integrăm în raport cu coordonatele electronice ( $r = \{\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n\}$ ) :

$$\begin{aligned} \int \Phi^*(Rr) T_N(R) \Phi(Rr) dr \chi(R) + \int \Phi^*(Rr) \{T_E(r) + V(Rr)\} \Phi(Rr) dr \chi(R) = \\ = W(R) \int \Phi^*(Rr) \Phi(Rr) dr \chi(R) \end{aligned} \quad (7.9)$$

În cadrul aproximației Born-Oppenheimer și în anumite condiții particulare, care nu vor fi discutate aici, admitem că :

$$\int \Phi^*(Rr) T_N(R) \Phi(Rr) dr \chi(R) = \int \Phi^*(Rr) \Phi(Rr) dr T_N(R) \chi(R) \quad (7.10)$$

Dacă alegem pentru  $\Phi(Rr)$  funcțiile proprii normalizate ale operatorului  $T_E(r) + V(Rr)$ , avem :

$$[T_E(r) + V(Rr)]\Phi(Rr) = E(R)\Phi(Rr) \quad (7.11)$$

cu

$$\int \Phi^*(Rr)\Phi(Rr)dr = 1$$

unde valoarea proprie  $E(R)$  este energia totală a unui sistem molecular pentru un set dat de coordonate nucleare :

$$E(R) = E_e(R) + \sum_{i < j'} \frac{Z_i Z_{j'} e^2}{r_{ij'}} \quad (7.12)$$

unde  $E_e(R)$  reprezintă numai energia electronică. Se obține :

$$T_N(R)\chi(R) + E(R)\chi(R) = W\chi(R), \quad (7.13)$$

unde  $E(R)$  are pentru nuclee același rol ca potențialul  $V$  pentru electroni. Din acest motiv, denumim  $E(R)$  suprafața de energie potențială asociată cu mișcările nucleilor.

### 7.1.2. Sistemul de coordonate interne

Energia potențială  $E(R)$  a unui sistem molecular este funcție de pozițiile nucleelor ( $R$ ) ;  $R$  este un vector-coloană cu  $3N$  componente, reprezentind coordonatele carteziene  $X, Y, Z$  ale fiecărui atom. Deoarece energia totală a unei molecule izolate nu depinde de poziția ei relativă și de orientarea ei într-un sistem de coordonate fix, putem scădea șase coordonate (cu excepția moleculelor liniare). Sistemul de coordonate care conține un număr de variabile suficient de mare pentru a exprima complet energia potențială totală va fi denumit sistem de coordonate intern și notat cu  $s$ .

$$R' = \{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\} = \{X_1 Y_1 Z_1 \dots X_N Y_N Z_N\} \quad (7.14)$$

$$s' = \{s_1 \dots s_{3N-6}\} = s'(R)$$

Cele  $3N-6$  componente ale vectorului  $s$  pot fi alese în diferite moduri, de exemplu :

- (a) Se alege  $3N-6$  legături și unghiuri (linear independente).
- (b) Se elimină din  $R$  următoarele componente :

$$X_1 = Y_1 = Z_1 = X_2 = Y_2 = X_3 = 0$$

și se utilizează restul de coordonate carteziene.



(c) Cele ( $3N-6$ ) coordonate de simetrie pot fi alese combinații liniare ale lungimilor legăturilor și unghiurilor dintre legături etc.

În cazul particular al moleculelor liniare avem numai  $N-1$  grade de libertate (lungimile legăturilor) în lungul axei  $C_{\infty}$ . Celelalte  $N-2$  coordonate permit includerea tuturor deformărilor moleculare într-un plan. Cele  $2N-3$  grade de libertate sînt suficiente pentru a descrie mișcarea moleculei în jurul poziției de echilibru. Restul de  $N-3$  coordonate, pînă la totalul de  $3N-6$ , descriu mișcarea nucleelor în afara planului. Ele ar putea fi cele  $N-3$  unghiuri de torsiune. Totuși, este mai util uneori să înlocuim setul de  $N-3$  coordonate prin altele  $N-2$  care descriu mișcarea nucleară într-un plan perpendicular față de planul moleculei; astfel se pot utiliza  $3N-5$  coordonate corespunzînd la  $3N-5$  vibratori moleculari în cazul liniar (cu  $N-2$  mișcări degenerate). În plus, notăm cu  $k$  numărul de coordonate interne asociat suprafeței de energie potențială.

În figurile 7.1—7.3 se prezintă suprafețele de energie potențială pentru cîteva sisteme moleculare. În cazul  $H_2$  (vezi fig. 7.1) [1], deoarece energia potențială depinde numai de o variabilă, distanța H-H, putem vorbi despre o curbă de energie potențială. În alte cazuri, în care numărul de variabile este mai mare decît doi, este mai corect să utilizăm termenul de *hipersuprafață de energie potențială*. Pentru un sistem chimic triatomic (de exemplu DHF, în fig. 7.2) avem trei coordonate interne. Se poate face reprezentarea fie prin suprafețe izoenergetice într-un spațiu de coordonate interne tridimensional, fie prin curbe izoenergetice, fixînd un parametru intern la o anumită valoare (vezi fig. 7.2).

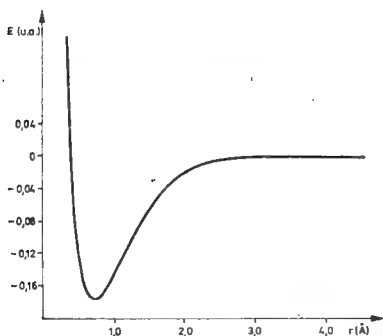


Fig. 7.1. — Curba de disociere pentru molecula  $H_2$ .

În cazurile în care numărul de variabile este cel puțin egal cu șase, reprezentarea devine mult mai complicată, și este uneori nevoie să facem anumite „decupări” din hipersuprafața de energie potențială (vezi fig. 7.3) [2].

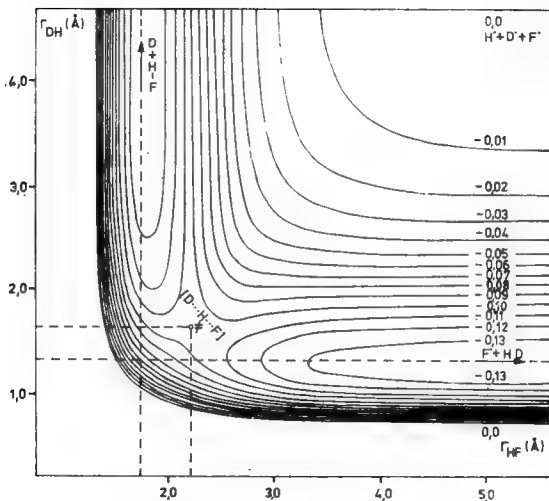


Fig. 7.2. — Suprafața de energie potențială a suprasistemului  $D + HF$  pentru reacția de extragere colineară;  $D + HF \rightarrow DH + F$ .

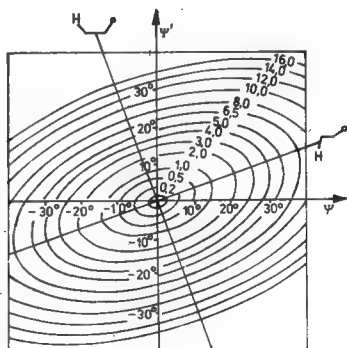


Fig. 7.3. — Reprezentarea bidimensională a deformării unghiulare a acidului fulminic.

(HCNO):  $\Psi = \widehat{HCN}$  și  $\Psi' = \widehat{CNO}$ . Reprodușă cu acordul Smith și Jones, Copyright American Chemical Society (1982).

## 7.2. Analiza suprafeței canonice de energie potențială

### 7.2.1. Punctele staționare

Suprafața de energie potențială ( $E$ ) poate fi considerată ca o funcție de  $k$  coordonate interne ( $\mathbf{s}' = \{s_1 \dots s_n\}$ ). Atita timp cît aproximația Born-Oppenheimer este valabilă și cadrul intern este continuu, funcția de potențial trebuie să fie continuă și cu derivate continue. În orice punct  $X$  de coordonate  $s_X$  se poate scrie :

$$E_X = E(s_X) \quad (7.15a)$$

$$\mathbf{g}_X = (\nabla E)_{s=s_X} = \left\{ \left( \frac{\partial E}{\partial s_i} \right)_{s=s_X} \right\} \quad \forall i = 1 \text{ la } k \quad (7.15b)$$

$$\mathbf{H}_X = (\nabla \nabla E)_{s=s_X} = \left\{ \left( \frac{\partial^2 E}{\partial s_i \partial s_j} \right)_{s=s_X} \right\} \quad \forall i, j = 1 \text{ la } k \quad (7.15c)$$

unde  $\nabla$  este operatorul gradient, exponentul prim indică operația de transpunere și  $\mathbf{g}$  este vectorul coloană al primei derivate a lui  $E$  în raport cu coordonatele interne. De aceea  $-\mathbf{g}$  nu este altceva decît forța care acționează asupra nucleilor. Similar,  $\mathbf{H}$  este matricea pătrată simetrică ( $s_i$  și  $s_j$  fiind permutabile în 7.15c), denumită și matricea constantelor de forță.

Să dezvoltăm funcția de potențial în jurul oricărui punct  $O$  de coordonate  $s_0$ . Vectorul deplasare  $S_0$  va măsura distanța de la  $O$  la un punct  $X$  în spațiul  $k$ -dimensional de coordonate interne :

$$S_0 = s_X - s_0. \quad (7.16)$$

Dezvoltarea Taylor în jurul lui  $O$  se poate scrie :

$$E(S_0) = E_0 + \mathbf{g}_0' S_0 + \frac{1}{2} S_0' \mathbf{H}_0 S_0 + \dots \quad (7.17)$$

Ne limităm la termenii de ordinul al doilea, ceea ce reprezintă o bună aproximație pentru deplasări mici în jurul lui  $O$ . Această condiție este exprimată prin „raza de valabilitate”  $r$  :

$$(\mathbf{S}\mathbf{S}^{1/2}) < r \quad (7.18)$$

Citeva puncte ( $\Sigma$ ) de pe suprafața de energie potențială pot avea o normă a gradientului egală cu zero :

$$\|\Sigma\| = (\mathbf{g}_\Sigma' \mathbf{g}_\Sigma)^{1/2} = 0$$

Aceasta înseamnă că toate derivatele de ordinul întâi în raport cu coordonatele interne se anulează. Astfel de puncte se numesc puncte sta-

ționare ( $\Sigma$ ); ele corespund unor structuri moleculare mai mult sau mai puțin stabile. Într-adevăr, gradientul energiei reprezintă forța internă care acționează asupra structurii moleculare și se anulează dacă  $\mathbf{g} = \mathbf{0}$ . În raport cu punctul staționar, dezvoltarea Taylor (7.17) devine :

$$\Delta E(S_{\Sigma}) = E(S_{\Sigma}) - E_{\Sigma} = \frac{1}{2} S_{\Sigma} \mathbf{H}_{\Sigma} S_{\Sigma} + \dots \quad (7.19)$$

unde  $S_{\Sigma}$  reprezintă deplasarea față de punctul staționar. Variațiile de energie în jurul acestui punct depind numai de matricea derivatelor de ordinul doi,  $\mathbf{H}$ . Această matrice este îndeaproape corelată cu mișcările de vibrație ale nucleelor (vezi paragraful următor).

Dacă rotim sistemul de coordonate astfel încît matricea  $\mathbf{H}$  să devină diagonală ( $\mathbf{h}$ ), expresia energiei (7.19) ia o formă mai simplă. Pentru a realiza aceasta, este nevoie de o matrice unitară  $\mathbf{U}$ , astfel încît

$$\mathbf{H}\mathbf{U} = \mathbf{U}\mathbf{h} \quad (7.20)$$

cu :

$$\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{E} \quad (\text{condiția să fie unitară}).$$

Ultima condiție asigură conservarea distanțelor la rotație. Legătura între vechiul și noul sistem de coordonate ( $\mathbf{S}$  și  $\mathbf{V}$ ) este dată de :

$$\mathbf{S}_{\Sigma} = \mathbf{U}\mathbf{V} \quad \text{și} \quad \mathbf{V} = \mathbf{U}^T \mathbf{S}_{\Sigma} \quad (7.21)$$

Relația (7.19) devine :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \mathbf{V}^T \mathbf{U}^T \mathbf{H} \mathbf{U} \mathbf{V} = \frac{1}{2} \mathbf{V}^T \mathbf{h} \mathbf{V} \quad (7.22a)$$

unde  $v_i$  este componenta  $i$  a vectorului-coloană  $\mathbf{V}$  iar  $h_i$ , termenul diagonal  $i$  al matricii  $\mathbf{h}$  :

$$\Delta E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^h v_i^2 h_i \quad (7.22b)$$

În noul sistem de coordonate, semnul lui  $\Delta E$  depinde numai de semnele valorilor proprii ale lui  $\mathbf{H}$ .

### 7.2.2. Structuri de echilibru

Dacă diagonală principală a lui  $\mathbf{h}$  conține numai valori pozitive,  $\Delta E$  este întotdeauna pozitiv, pentru orice deplasare față de punctul staționar. O astfel de structură este un minim absolut și corespunde unei geometrii de echilibru pentru molecula studiată.

Spre exemplificare dăm matricele calculate pentru  $\text{H}_2\text{O}$ , în cadrul unui calcul *ab initio* nesofisticat [3] cu setul de bază 6-31G propus de Pople. Următorii trei parametri vor fi folosiți drept coordonate interne :

$d_1$  : lungimea legăturii  $\text{OH}_1$   
 $d_2$  : lungimea legăturii  $\text{OH}_2$   
 $\theta$  : unghiul  $\text{H}_1\text{OH}_2$

Dacă alegem pentru  $d_1$  și  $d_2$  valoarea de 0,9497 Å și pentru  $\theta$  valoarea de 1,94605 radiani, vectorul  $\mathbf{q}$  se anulează (vom vedea mai târziu cum se ajunge la această concluzie).

Matricea constantei de forță capătă forma :

$$\mathbf{H} = \begin{matrix} d_1 & d_2 & \theta \\ \begin{pmatrix} 2,1155 & -0,0436 & 0 \\ -0,0436 & 2,1155 & 0 \\ 0 & 0,0547 & 0,1693 \end{pmatrix} & \begin{matrix} \text{Simetric} \\ \\ \end{matrix} & \end{matrix}$$

Diagonalizarea lui  $\mathbf{H}$  conduce la următorii vectori proprii :

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 0,707 & 0,706 & -0,030 \\ -0,707 & 0,706 & -0,030 \\ 0,000 & 0,043 & 0,999 \end{pmatrix}$$

matricea valorilor proprii corespunzătoare fiind :

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} 2,159 & & \\ 0,000 & 2,075 & \\ 0,000 & 0,000 & 0,166 \end{pmatrix}$$

Toate valorile proprii fiind pozitive, această structură corespunde unei geometrii de echilibru a moleculei de apă.

În figura 7.4 se prezintă harta suprafeței de energie potențială a apei în două plane perpendiculare. Într-un spațiu tridimensional, suprafețele izoenergetice sînt elipsoide centrate.

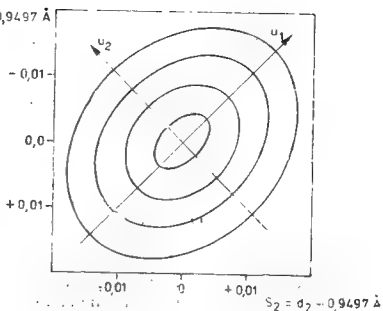
Dacă introducem conceptul de supermoleculă, care apare cînd studiem sisteme chimice care conțin mai mult de o moleculă, trebuie să extindem condițiile pentru structura de echilibru, introduse mai sus. În acest caz condiția pentru valorile proprii ale lui  $\mathbf{H}$  devine :

$$h_i \geq 0 \quad \forall i \mid 1 \leq i \leq k. \quad (7.23)$$

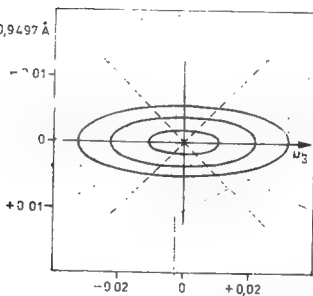
Această condiție completează desigur condiția de staționaritate  $g = 0$  și înseamnă că pe o anumită direcție a spațiului rotația sau translația unei părți a sistemului, față de restul supermoleculei, este complet liberă (nu necesită nici o creștere de energie). De exemplu, în supermolecula DHF, atunci cînd distanța între atomul de deuteriu și molecula de HF este infinită, există două astfel de direcții în spațiul parametric și

Fig. 7.4. — Hipersuprafața de energie potențială a moleculei de apă într-o reprezentare bidimensională.

$$S_1 = d_1 - 0,9497 \text{ \AA}$$



$$S_1 = d_1 - 0,9497 \text{ \AA}$$



$$S_3 = \theta - 1,94605 \text{ Radiani}$$

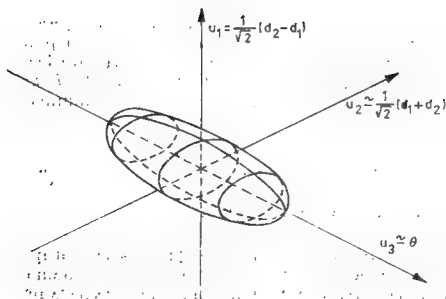
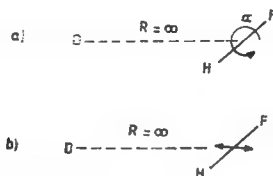


Fig. 7.5. — Hipersuprafața de energie potențială a moleculei de apă într-o reprezentare tridimensională.

ele corespund rotației libere a moleculei de HF în planul supermolecular (a) și translației moleculei HF în raport cu atomul de deuteriu (b) :



În figura 7.6 se prezintă planul izoenergetic pentru un astfel de sistem într-o reprezentare tridimensională. Dacă cele două subsisteme nu pot fi situate la distanță infinită, această situație nu are sens fizic.

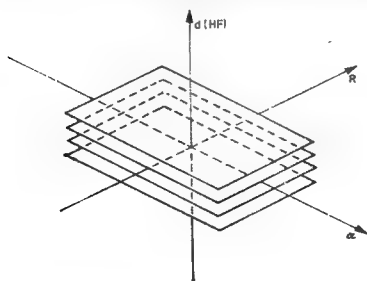


Fig. 7.6. — Hipersuprafața de energie potențială a sistemului  $D + HF$  la distanță infinită.

### 7.2.3. Structuri de tranziție

Ultimul punct staționar de interes pentru sisteme chimice este *punctul de tranziție* (sau structura de tranziție). Acest punct este definit ca punctul cu energia cea mai mare pe calea de energie cea mai joasă care leagă două minime, denumite, respectiv, *structură reactant* și *structură produs* [4]. Condițiile care trebuie satisfăcute sînt cele pentru un minimax :

$$g = 0$$

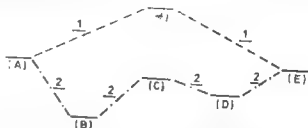
$$h_i > 0 \quad \forall i \neq j \text{ astfel încît } 1 \leq i \leq k \quad (7.24)$$

$$h_j < 0 \text{ într-o singură direcție a spațiului.}$$

Aceasta înseamnă că matricea  $H$  are numai o singură valoare proprie negativă, celelalte fiind pozitive. Această afirmație poate fi ușor demonstrată [5]. Să presupunem că matricea  $h$  conține mai mult de o valoare pro-

prie negativă pentru un anumit punct (\* în fig. 7.7) de pe hipersuprafața de energie potențială. Vom demonstra acum că există o cale ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ ) de energie mai joasă decât cele care trec printr-un astfel

Fig. 7.7. — Punctul de tranziție ca un minimax de ordinul întâi și nu de ordin superior (la punctul \*).



de punct ( $A \rightarrow * \rightarrow E$ ). În acest scop considerăm două mișcări nucleare. Prima leagă punctele de coordonate interne :

$$V(A) = (-d_1, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow V(*) = (0, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow V(E) = (d_1, 0, 0, \dots, 0)$$

cea de a doua :

$$\begin{aligned} V(A) = (-d_1, 0, 0, \dots, 0) \rightarrow V(B) = (-d_1, -d_2, 0, \dots, 0) \rightarrow V(C) = \\ = (0, -d_2, 0, \dots, 0) \\ \rightarrow V(D) = (+d_1, -d_2, 0, \dots, 0) \rightarrow V(E) = (d_1, 0, 0, \dots, 0) \end{aligned}$$

unde  $d_1$  și  $d_2$  reprezintă deplasări infinitezimale. Dacă matricea  $h_*$  are forma :

$$h_* = \begin{pmatrix} -\alpha^2 & & \\ 0 & -\beta^2 & \\ 0 & 0 & +\gamma^2 \end{pmatrix}$$

atunci cea de a doua cale va necesita o energie mai mică pentru a trece de la  $V(A)$  la  $V(E)$  decât prima și  $V(*)$  nu va putea fi niciodată calea de cea mai joasă energie posibilă. În acest caz punctul notat cu \* nu poate fi considerat „structură de tranziție”, fără a contrazice definiția de mai sus.

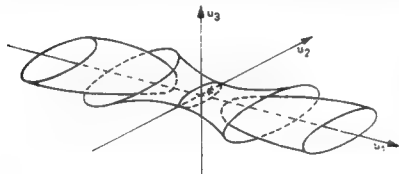


Fig. 7.8. — Suprafața de energie potențială pentru starea de tranziție a reacției  $H + HF \rightarrow HH + F$ . Fiecare suprafață este o suprafață izoenergetică.

În figura 7.8 se prezintă hipersuprafața locală de energie potențială la punctul de tranziție pentru reacția [6] :





Drept coordonate interne s-au ales lungimile legăturilor HH și HF (respectiv  $d(\text{HH})$  și  $d(\text{HF})$  în Å) și unghiul HHF ( $\theta(\text{HHF})$  în radiani) :

$$s' = \{d(\text{HH})d(\text{HF})\theta(\text{HHF})\}.$$

Structura de tranziție (notată  $\neq$ ) corespunde la :

$$s'(\neq) = (0,912 \quad 1,144 \quad \pi);$$

vectorul de deplasare internă S are forma :

$$S = \begin{pmatrix} d(\text{HH}) & -0,912 \\ d(\text{HF}) & -1,144 \\ \theta(\text{HHF}) & -\pi \end{pmatrix}$$

Pentru matricea constantelor de forță se obține : (u.a.Å<sup>-2</sup>, u.a.Å<sup>-1</sup> rad<sup>-1</sup> și u.a.rad<sup>-2</sup>)

$$H = \begin{pmatrix} 0,2269 & & \\ 0,6003 & -0,2234 & \\ 0,0003 & 0,0002 & 0,0112 \end{pmatrix}$$

Astfel, modificarea de energie pentru orice mică deplasare în raport cu punctul staționar  $\neq$  devine :

$$\Delta E(S) = \frac{1}{2} S'HS \quad (\text{în u.a.})$$

Diagonalizarea lui H conduce la următoarele valori proprii și vectori proprii :

$$h_1 = -0,6396; \quad u_1 = -0,570S_1 + 0,822S_2$$

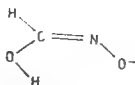
$$h_2 = +0,0112; \quad u_2 = S_3$$

$$h_3 = +0,6428; \quad u_3 = 0,822S_1 + 0,570S_2$$

unde  $h_1$ ,  $h_2$  și  $h_3$  sînt termenii diagonali ai lui h și  $u_1$ ,  $u_2$  și  $u_3$  corespund vectorilor coloană ai lui U.

În reacțiile care conțin mai mult de trei atomi, reprezentarea hiper-suprafeței de energie potențială este mai dificilă. Harta bidimensională rămîne de obicei singura posibilitate de a ilustra suprafața din jurul punctului de tranziție.

Pentru transferul hidrogenului între cei doi atomi de oxigen în anionul :



se obțin rezultatele din figura 7.9.

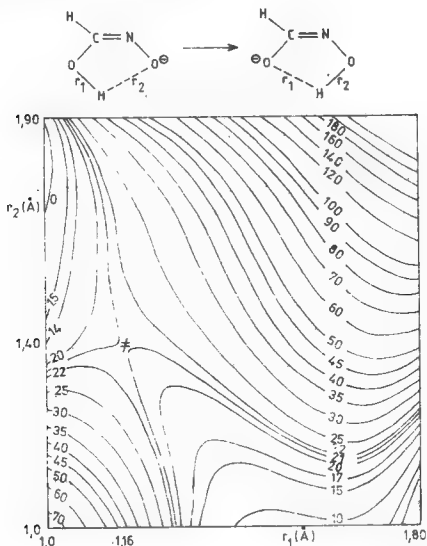


Fig. 7.9. — Suprafața de energie potențială a unei reacții cu deplasare de proton (nivelele energetice sînt exprimate în kcal mol<sup>-1</sup>).

#### 7.2.4. Procesul chimic elementar

Toate mișcările nucleare pot fi reprezentate pe o suprafață de energie potențială prin deplasarea unui punct caracteristic. Distingem diferite tipuri de mișcări nucleare (în sistemul de coordonate intern).

(a) Primul tip este *vibrația nucleară*: în subsistemul de interes care conține doi sau mai mulți atomi la distanțe finite unul de altul (în mod normal între 0,7 și 1,9 Å pentru fiecare legătură), nucleele se mișcă în jurul poziției lor de echilibru în sistemul de coordonate intern (subsistemul este denumit moleculă).

(b) Cel de-al doilea tip este *rotația nucleară*: dacă sistemul conține două sau mai multe molecule (sau atomi) la o distanță infinită, vor exista rotații libere ale oricărui subsistem în raport cu celelalte. O astfel de mișcare nu modifică energia potențială.

(c) Al treilea tip este *procesul de translație nereactiv*: dacă separarea între două subsisteme scade apreciabil de la o valoare inițială infinită, procesul devine nereactiv dacă, după câțiva timp, sistemul revine în poziția inițială și nu cade în alt minim absolut de pe suprafața de energie potențială.

(d) Ultimul tip de mișcare este *procesul reactiv*, care apare ori de câte ori un punct caracteristic, reprezentând supersistemul pe suprafața de energie potențială, trece dintr-un minim în altul. Dacă numai structurile inițială și finală corespund unor geometrii de echilibru, o astfel de reacție se va denumi un *proces elementar sau reacție într-o singură etapă*.

Într-un proces elementar, punctul inițial (R) reprezintă structura reactanților și punctul final (P) corespunde structurii produșilor.

Denumim *energie de reacție* ( $\Delta E^R$ ) diferența de energie între produși și reactanți:

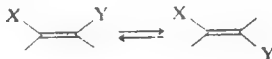
$$\Delta E^R = E^P - E^R \quad (7.25)$$

Trebuie să existe o cale de energie mai joasă care leagă reactanții de produși. Curba corespunzătoare pe suprafața de energie potențială se numește *cale de reacție*. Atâta timp cât cel puțin un punct pe o astfel de cale are o energie mai mare decât cea a reactanților ( $E^R$ ) și cea a produșilor ( $E^P$ ), calea de reacție trebuie să treacă printr-un singur punct de tranziție, și numai unul. Energia asociată ( $E^*$ ) este atunci cea mai mare energie pe calea de reacție. Denumim *barieră de tranziție* ( $\Delta E^*$ ) diferența de energie:

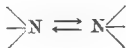
$$\Delta E^* = E^* - E^R \quad (7.26)$$

În final prezentăm o clasificare posibilă a reacțiilor, pe baza proprietăților energiei potențiale:

(a) *Procesul de izomerizare*: două minime absolute (toate valorile  $h_i > 0$ ) corespund la două structuri diferite (echivalente sau nu), una pentru reactanți, cealaltă pentru produși, de exemplu: izomerizarea Z-E:



sau inversia amoniacului:



Astfel putem avea :



(b) *Procesele de disociere și adiție*: un minim absolut corespunde reactanților în cazul disocierii, sau produșilor, în cazul adiției. Celelalte minime au cel puțin o valoare proprie zero în matricea  $\mathbf{h}$  ( $h_i \geq 0$ ):



(c) *Procesul de rearanjare*: într-un astfel de caz cele două minime au una sau mai multe valori proprii zero în matricea  $\mathbf{h}$  ( $h_i \geq 0$ ):



### 7.2.5. Calea de reacție, punctele staționare și sistemul de coordonate

Cel mai simplu mod de a găsi calea de reacție este de a alege calea care coboară cel mai brusc plecând de la punctul de tranziție atât către reactanți, cât și spre produși (cel mai adesea, această cale corespunde fundului unei văi, dar aceasta nu este o condiție generală). Practic, la punctul de tranziție se urmărește direcția proprie de pe suprafața de energie potențială care corespunde unei curburi negative. Când gradientul de potențial devine diferit de zero se urmărește această direcție atât către reactanți cât și către produși. Totuși acest procedeu prezintă doar un interes limitat, deoarece calea de reacție astfel generată depinde de sistemul de coordonate intern ales [7]. Într-adevăr, dacă se consideră două sisteme de coordonate  $\mathbf{s} = \{s_i\}$  și  $\mathbf{v} = \{v_i\}$ , corelate prin transformarea :

$$\mathbf{s} = \mathbf{P}\mathbf{v} \tag{7.27}$$

se poate calcula gradientul de potențial în raport cu coordonatele interne  $\mathbf{s}$  sau  $\mathbf{v}$  în orice punct :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_s &= \nabla_s E(\mathbf{s}) = \left\{ \frac{\partial E(\mathbf{s})}{\partial s_i} \right\} \\ \mathbf{g}_v &= \nabla_v E(\mathbf{v}) = \left\{ \frac{\partial E(\mathbf{v})}{\partial v_i} \right\} \end{aligned} \tag{7.28}$$

Ținând seama de (7.27), gradientii  $\mathbf{g}_s$  și  $\mathbf{g}_v$  sint legați prin relația :

$$\mathbf{g}_v = \mathbf{P}'\mathbf{g}_s \tag{7.29}$$

Pe de altă parte, gradientul (de exemplu  $\mathbf{g}_s$ ) este un vector și trebuie transformat în coordonate  $\mathbf{v}$  ca un vector. Aceasta înseamnă că direcția lui  $\mathbf{g}_s$  în spațiul  $\mathbf{v}$  (notat  $\mathbf{d}_s^{(v)}$ ) este dată de :

$$\mathbf{d}_s^{(v)} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{g}_s \tag{7.30}$$

Comparind relațiile (7.29 și 7.30) se găsește că  $\mathbf{d}_i^{(v)}$  și  $\mathbf{g}_i$  coincid numai în două cazuri :

(a) Dacă  $\mathbf{P}' = \mathbf{P}^{-1}$ , ceea ce înseamnă că spațiile  $s$  și  $v$  trebuie să fie corelate printr-o transformare unitară.

(b) Dacă  $\mathbf{g}_i = \mathbf{0}$ , pentru orice tip de matrice  $\mathbf{P}$ , avem, de asemenea,  $\mathbf{g}_i = \mathbf{0}$ ; aceasta înseamnă că localizarea punctului staționar este independentă de sistemul de coordonate ales.

Figura 7.10 ilustrează caracterul nonintrinsec al căii de reacție, definită ca drumul cu panta cea mai accentuată pentru reacția  $D + HF$ . Alegem două sisteme de coordonate :

$$\mathbf{s}' = \{r_{DH}, r_{HF}, \widehat{DHF}\}$$

$$\mathbf{v}' = \{z, Z, \widehat{DHF}\}$$

cu (vezi Kunz [8]) :

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} \frac{-\cos \xi}{\sin \xi} & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ \beta \sin \epsilon & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

unde

$$\xi = \arctg \left[ \frac{m_H(m_H + m_D + m_F)}{m_D m_F} \right]^{1/2}$$

și

$$\beta = \left\{ \frac{(m_D + m_H)m_F}{(m_F + m_H)m_D} \right\}^{1/2}$$

Se observă că, în ambele cazuri, menținem localizarea punctului staționar dar, în rest, calea de reacție este diferită.

Matricea derivatelor de ordinul al doilea se modifică de asemenea odată cu schimbarea sistemului de coordonate. Matricea constantelor de forță se transformă după relația :

$$\mathbf{H}_v = \mathbf{P}' \mathbf{H}_s \mathbf{P} \quad (7.31)$$

Conform regulilor de transformare a tensorilor putem scrie de asemenea :

$$\mathbf{n}_i^{(v)} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{H}_i \mathbf{P} \quad (7.32)$$

Aceasta arată că  $n_s^{(e)}$  devine egal cu  $H$  numai dacă  $PP' = E$ . Cu toate acestea semnul determinantului matricii  $H$  nu depinde de natura sistemului de coordonate ales (presupunem că  $\det(P) \neq 0$ ) [9].

$$\det(H_s) = \det(H_s)[\det(P)]^2. \quad (7.33)$$

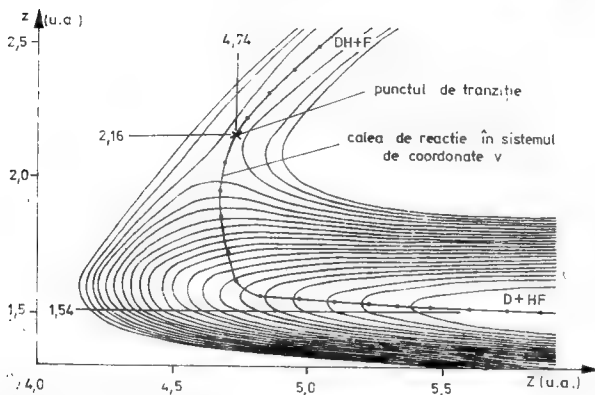
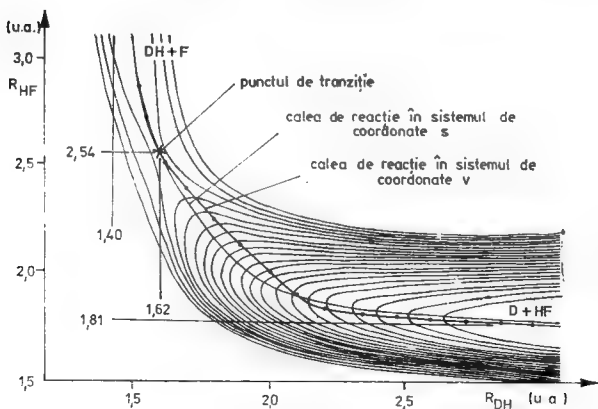


Fig. 7.10. — Călea de reacție pentru reacția  $D + HF$  folosind două sisteme diferite de coordonate de reacție. Reprodusă cu acordul editurii Springer (Heidelberg).

Atita timp cît  $\mathbf{H}_s$  nu are valori proprii nule, semnele determinantilor lui  $\mathbf{H}_s$  și  $\mathbf{H}_v$  trebuie să fie identice. Mai mult,  $v$  este întotdeauna considerat ca dedus continuu din  $s$ . Atunci numărul valorilor proprii negative sau pozitive ale lui  $\mathbf{H}_s$  și  $\mathbf{H}_v$  trebuie să rămână constant, ceea ce înseamnă că natura unui punct staționar este invariantă la transformarea sistemului de coordonate. Existența valorilor proprii nule ale matricii  $\mathbf{H}$  a fost exclusă de diferiți autori [9], [10] pentru cazul atomilor sau moleculelor care interacționează. Totuși, în regiunea asimptotică de disociere se observă uneori astfel de accidente. În acest caz matricea  $\mathbf{H}$  poate fi separată în submatrici, și discuția de mai sus rămâne valabilă pentru oricare parte a lui  $\mathbf{H}$  care nu are valori proprii nule.

În paragraful 8.4.3 vom descrie un procedeu care conduce la o cale de reacție intrinsecă, pe baza unor considerente dinamice.

## 7.3. Derivatele de ordinul întâi și doi

### 7.3.1. Obținerea analitică a derivatelor

#### 7.3.1.1. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul întâi

Să presupunem că avem o funcție de undă electronică  $\Psi$  care depinde de coordonatele carteziene ale nucleelor  $\mathbf{R}$  ( $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N\} = \{X_1 \dots X_{3N}\}$ ) și de parametri variaționali SCF  $\mathbf{C}$  ( $\mathbf{C} = \{\mathbf{C}_1 \dots \mathbf{C}_p\}$ ).

Parametri variaționali au fost astfel aleși încît să minimizeze energia totală  $E$ :

$$\left( \frac{\partial E}{\partial C_j} \right) = 0 \quad \forall j = 1 \text{ la } p.$$

Această condiție ne permite să scriem :

$$\left( \frac{dE}{dX_i} \right) = \left( \frac{\partial E}{\partial X_i} \right) \quad \forall i = 1 \text{ la } 3N$$

chiar dacă  $\mathbf{C}$  depinde de coordonatele nucleare  $\mathbf{X}$ . Nu știm în ce mod parametri variaționali depind de pozițiile nucleelor ( $\mathbf{X}$ ), pentru a putea calcula derivatele de ordinul întâi ale suprafeței de energie potențială.

Conform hermiticității hamiltonianului  $H$  putem scrie [11] :

$$f_i = - \frac{dE}{dX_i} = - \frac{\partial}{\partial X_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = - \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial X_i} \right| \Psi \right\rangle - 2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial X_i} \left| H \right| \Psi \right\rangle. \quad (7.34)$$

Primul termen descrie forța aplicată nucleelor de către distribuția electronică ( $\rho$ ) și este denumit *forța Hellman-Feynman* ( $f_i(\text{HFF})$ ).

Operatorul diferențial  $\partial H / \partial X_i$  depinde numai de termenii potențiali : nucleu-nucleu ( $V_{NN}(R)$ ) și nucleu-electron ( $V_{NE}(R, r)$ ) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial X_i} &= \frac{\partial}{\partial X_i} [T_E(r) + V_{NN}(R) + V_{NE}(R, r) + V_{EE}(r)] = \\ &= \frac{\partial}{\partial X_i} V_{NN}(R) + \frac{\partial}{\partial X_i} V_{NE}(R, r). \end{aligned} \quad (7.35)$$

dacă  $\mathbf{R} = \{X_1 \dots X_i \dots X_{3N}\}$  reprezintă coordonatele nucleare și  $\mathbf{r} = \{x_1 \dots x_j \dots x_{3n}\}$  reprezintă coordonatele electronilor. Deoarece :

$$V_{NN}(R) = \sum_{j < k=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|}$$

și

$$V_{NE}(R, r) = - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_k|}$$

se găsește că :

$$\frac{\partial H}{\partial X_i} = \frac{\partial H}{\partial X_j(k)} = \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \frac{Z_l Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k|^3} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|^3}, \quad (7.36)$$

unde  $X_i$  reprezintă coordonata carteziană  $j$  ( $1 \leq j \leq 3$ ) asociată atomului  $k$  :

$$(1 \leq k \leq N) \text{ sau } X_j(k) \text{ și } |\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k| = \left\{ \sum_{i=1}^3 [X_j(l) - X_j(k)]^2 \right\}^{1/2}$$

Forța Hellman-Feynman corespunde valorii medii a unui operator monoelectronic. Ea conține un termen internuclear și un termen de interacție între nuclee și electroni, după cum se arată în (7.36). Ultima parte din  $f_i$  în (7.34) este denumită „forța corespunzătoare funcției de undă” („wave function force”  $f_i$  (WFF)) și are o contribuție egală cu zero pentru o funcție exactă. Cu toate acestea, în practică se utilizează funcții de undă aproximative și de aceea este necesară evaluarea acestei contribuții la funcția de undă, atita timp cit energia totală depinde de setul de bază ales (adică ori de câte ori nu utilizăm funcții de undă exacte Hartree-Fock). Deoarece setul de bază atomic depinde de coordonatele nucleelor ( $\chi = \chi(R)$ ), trebuie să calculăm un termen de relaxare ; aceasta înseamnă să presupunem că setul de bază atomic se poate deplasa odată cu nucleele și astfel forța aplicată nucleelor se modifică. Pentru a găsi expresia expli-



cită a lui  $f_i$  (WFF) se diferențiază energia electronică în forma ei uzuală în cadrul aproximației LCAO-SCF-MO [12] (în cazul unui strat închis):

$$E_0 = 2 \sum_{jpq} C_{jp} C_{jq} \langle p | h^N | q \rangle + \sum_{jh} \sum_{pqrs} C_{jp} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq | rs \rangle - \langle pr | qs \rangle) \quad (7.37)$$

unde  $C_{jp}$  este coeficientul  $p$  din dezvoltarea orbitalului molecular  $j$  ( $\varphi_j = \sum_p C_{jp} \chi_p$ ),  $h^N$  înlocuiește suma  $T_E + V_{NE}$ , iar  $\langle p | h^N | q \rangle$  și  $\langle pq | rs \rangle$  sînt integralele atomice mono- și bielectronice. Dacă notăm:

$$C_{jp}^X \text{ pentru } \frac{\partial C_{jp}}{\partial X_i} \quad (7.38a)$$

$$\langle p | h^N | q \rangle^{X_i'} \text{ sau } (h_{pq}^N)^{X_i'} \text{ pentru } \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial X_i} \middle| h^N \middle| \chi_q \right\rangle + \left\langle \chi_p \middle| h^N \middle| \frac{\partial \chi_q}{\partial X_i} \right\rangle \quad (7.38b)$$

și

$$\begin{aligned} \langle pq | rs \rangle^{X_i'} \text{ pentru } & \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial X_i} \chi_q \middle| \chi_r \chi_s \right\rangle + \left\langle \chi_p \frac{\partial \chi_q}{\partial X_i} \middle| \chi_r \chi_s \right\rangle + \\ & + \left\langle \chi_p \chi_q \middle| \frac{\partial \chi_r}{\partial X_i} \chi_s \right\rangle + \left\langle \chi_p \chi_q \middle| \chi_r \frac{\partial \chi_s}{\partial X_i} \right\rangle \end{aligned} \quad (7.38c)$$

atunci  $f_i$  (WFF) devine:

$$\begin{aligned} f_i(\text{WFF}) &= -2 \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial X_i} \middle| H \middle| \Psi \right\rangle = \\ &= - \left[ 2 \sum_j \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} \langle p | h^N | q \rangle^{X_i'} + \right. \\ &\quad + \sum_{jh} \sum_{pqrs} C_{jp} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq | rs \rangle^{X_i'} - \langle pr | qs \rangle^{X_i'}) + \\ &\quad + 4 \sum_j \sum_{pq} C_{jp}^{X_i'} C_{jq} \langle q | h^N | q \rangle \\ &\quad \left. + 4 \sum_{jh} \sum_{pqrs} C_{jp}^{X_i'} C_{jq} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq | rs \rangle - \langle pr | qs \rangle) \right] \quad (7.39) \end{aligned}$$

Dacă:

$$\sum_j C_{jp} C_{jq} = D_{pq}$$

atunci :

$$\sum_j \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} \left[ \langle p | h^N | q \rangle + \sum_k \sum_{rs} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq | rs \rangle - \langle pr | qs \rangle) \right] = \\ = \sum_{pq} D_{pq} \langle p | h^F | q \rangle = \sum_{pq} D_{pq} h_{pq}^F$$

și dacă :

$$(h_{pq}^F)^{X_i} \text{ reprezintă } \langle p | h^N | q \rangle^{X_i} + \sum_k \sum_{rs} C_{kr} C_{ks} (2 \langle pq | rs \rangle^{X_i} - \langle pr | qs \rangle^{X_i}) \quad (7.40)$$

și, ținînd seama de (7.40), relația (7.39) poate fi formulată ca :

$$f_i(\text{WFF}) = - \left\{ \sum_{pq} D_{pq} [(h_{pq}^N)^{X_i} + (h_{pq}^F)^{X_i}] + 4 \sum_j \sum_{pq} C_{jp}^{X_i} C_{jq} (h_{pq}^F)^{X_i} \right\} \quad (7.41)$$

Deoarece orbitalele moleculare ( $\varphi_j$ ) sînt funcții proprii ale operatorului Fock ( $h^F$ ) și ele sînt normalizate :

$$h^F \varphi_j = \epsilon_j \varphi_j$$

cu

$$\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 1 \text{ sau } \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} S_{pq} = 1.$$

Atunci :

$$\sum_j \sum_{pq} C_{jp}^{X_i} C_{jq} h_{pq}^F = \sum_j \sum_{pq} \epsilon_j C_{jp}^{X_i} C_{jq} S_{pq} \quad (7.42a)$$

și

$$2 \sum_{pq} C_{jp}^{X_i} C_{jq} S_{pq} + \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{X_i} = 0 \quad (7.42b)$$

unde

$$(S_{pq})^{X_i} = \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial X_i} \middle| \chi_q \right\rangle + \left\langle \chi_p \middle| \frac{\partial \chi_q}{\partial X_i} \right\rangle$$

Astfel :

$$\sum_j \sum_{pq} C_{jp}^{X_i} C_{jq} h_{pq}^F = - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{pq} \epsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{X_i} \quad (7.43)$$

Introducînd (7.43) în (7.41) dispar termenii  $C_{jp}^i$  în expresia lui  $f_i$  (WFF) :

$$f_i(\text{WFF}) = - \sum_{pq} D_{pq} [(h_{pq}^N)^{x_i} + (h_{pq}^E)^{x_i}] + 2 \sum_j \sum_{pq} \epsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{x_i}. \quad (7.44)$$

Expresia globală pentru forță devine

$$f_i = - \frac{dE}{dX_i} = - 2 \sum_{pq} [D_{pq} (h_{pq}^N)^{x_i} - \sum_j \epsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{x_i}] - \\ - \sum_{pqr} D_{pq} D_{rs} [2 \langle pq | rs \rangle^{x_i} - \langle pr | qs \rangle^{x_i}] + \sum_{l \neq k} \frac{Z_l Z_k [X_j(l) - X_j(k)]}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_k|^3} \quad (7.45a)$$

unde :

$$(h_{pq}^N)^{x_i} = (h_{pq}^N)^{x_i'} + \left\langle p \left| \frac{dh^N}{dX_i} \right| q \right\rangle$$

sau :

$$\left( \frac{dE}{dX_i} \right) = \left\{ 2 \sum_{pq} [D_{pq} (h_{pq}^N)^{x_i} - \sum_j \epsilon_j C_{jp} C_{jq} (S_{pq})^{x_i}] + \right. \\ \left. + \sum_{pqr} \langle pq | rs \rangle^{x_i} [D_{pr} D_{qs} - 2 D_{pq} D_{rs}] \right\} + \text{termenul pur nuclear}. \quad (7.45b)$$

Dacă  $N$  este numărul de nuclee, trebuie să calculăm  $3N$  mărimi de forma  $(dE/dX_i)$ . Aceasta înseamnă că, înainte de calculul oricărui gradient, trebuie să calculăm  $3N$  derivate de ordinul întâi ale integralelor corpului atomic  $(h^N)$ , de acoperire  $(S)$  și bielectronice  $(\langle pq/rs \rangle)$ . O expresie analitică pentru gradient poate fi găsită și în cadrul altor aproximații decît cea SCF [13].

### 7.3.1.2. Obținerea analitică a derivatelor de ordinul al doilea

Forma analitică a derivatelor de ordinul al doilea se obține derivînd încă odată ecuația (7.45b) care definește vectorul-derivată de ordinul întâi :

$$H_{ij} = \frac{d}{dX_j} \left( \frac{dE}{dX_i} \right).$$

Efectuind această derivare rezultă că [12, 14]:

$$\begin{aligned}
 H_{ij} = & 2 \sum_{pq} [D_{pq}(\bar{h}_{pq}^N)^{X_i X_j} + D_{pq}^{X_j}(\bar{h}_{pq}^N)^{X_i} - \\
 & - (S_{pq})^{X_i X_j} \sum_k \varepsilon_k C_{kp} C_{kq} - (S_{pq})^{X_i} \sum_k C_{kq} (\varepsilon_k^{X_j} C_{kp} + 2\varepsilon_k C_{kq}^{X_j})] + \\
 & + \sum_{pqrs} [\langle pq | rs \rangle^{X_i X_j} (2D_{pr} D_{qs} - D_{pq} D_{rs}) + \\
 & + 2\langle pq | rs \rangle^{X_i} (2D_{pr}^{X_j} D_{qs} - D_{pq}^{X_j} D_{rs})] + \text{contribuția internucleară}, \quad (7.46)
 \end{aligned}$$

unde :

$$D_{pq}^{X_i} = \frac{d}{dX_i} \sum_k C_{kp} C_{kq} = \sum_k (C_{kp}^{X_i} C_{kq} + C_{kp} C_{kq}^{X_i})$$

Problema care rămîne de rezolvat este găsirea derivatelor coeficienților de dezvoltare,  $C_{kp}$  în raport cu deplasările nucleelor. În general, dacă o moleculă este supusă unei mici perturbații mono-electronice caracterizată de un parametru  $\lambda$ , presupunem că pentru  $\lambda = 0$ , soluțiile ecuațiilor SCF sînt cunoscute [15]:

$$\mathbf{F}^{(0)} \mathbf{C}^{(0)} = \mathbf{\varepsilon}^{(0)} \mathbf{S}^{(0)} \mathbf{C}^{(0)} \quad (7.47)$$

Condiția de ortonormare fiind:

$$\mathbf{C}^{(0)} \mathbf{S}^{(0)} \mathbf{C}^{(0)} = \mathbf{E}$$

Pentru valori mici ale lui  $\lambda$  obținem corecții pentru  $\mathbf{C}^{(0)}$ . Soluția mai generală poate fi scrisă:

$$\mathbf{F}(\lambda) \mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{\varepsilon}(\lambda) \mathbf{S}(\lambda) \mathbf{C}(\lambda) \quad (7.48)$$

cu

$$\mathbf{C}(\lambda) \mathbf{S}(\lambda) \mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{E}$$

Folosind setul de bază molecular canonic în locul celui atomic, se găsește pentru ecuația precedentă o formă simplă

$$\mathbf{F}(\lambda) \mathbf{U}(\lambda) = \mathbf{\varepsilon}(\lambda) \mathbf{U}(\lambda) \quad (7.49)$$

cu

$$\mathbf{U}(\lambda) \mathbf{O}(\lambda) \mathbf{U}(\lambda) = \mathbf{E}$$

unde :

$$\mathbf{F}(\lambda) = \mathbf{C}^{(0)'} \mathbf{F}(\lambda) \mathbf{C}^{(0)}$$

$$\mathbf{O}(\lambda) = \mathbf{C}^{(0)'} \mathbf{S}(\lambda) \mathbf{C}^{(0)}$$

$$\mathbf{U}(\lambda) = [\mathbf{C}^{(0)}]^{-1} \mathbf{C}(\lambda).$$

Se dezvoltă matricele  $\mathbf{F}(\lambda)$ ,  $\mathbf{O}(\lambda)$ ,  $\mathbf{\varepsilon}(\lambda)$  și  $\mathbf{U}(\lambda)$  în serii Taylor după puterile lui  $\lambda$  :

$$\mathbf{F}(\lambda) = \mathbf{F}^{(0)} + \lambda \mathbf{F}^{(1)} + \dots$$

$$\mathbf{O}(\lambda) = \mathbf{E} + \lambda \mathbf{O}^{(1)} + \dots$$

$$\mathbf{\varepsilon}(\lambda) = \mathbf{\varepsilon}^{(0)} + \lambda \mathbf{\varepsilon}^{(1)} + \dots$$

$$\mathbf{U}(\lambda) = \mathbf{U}^{(0)} + \lambda \mathbf{U}^{(1)} + \dots \quad (7.50)$$

unde  $\mathbf{U}^{(0)}$  este matricea identitate a vectorilor proprii lui  $\mathbf{F}^{(0)}$  deoarece acesta este diagonal. Înlocuind aceste dezvoltări și grupînd termenii după puterile lui  $\lambda$ , se obține

$$\mathbf{F}^{(1)} \mathbf{U}^{(0)} = \mathbf{\varepsilon}^{(0)} \mathbf{U}^{(1)} \quad (7.51a)$$

$$(\mathbf{F}^{(0)} - \mathbf{\varepsilon}^{(0)}) \mathbf{U}^{(1)} = [\mathbf{\varepsilon}^{(0)} \mathbf{O}^{(1)} - (\mathbf{F}^{(1)} - \mathbf{\varepsilon}^{(1)})] \mathbf{U}^{(0)} \quad (7.51b)$$

Din prima ecuație, înmulțind la stînga cu  $\mathbf{U}^{(0)'}$ , se obține, pentru orice pereche  $i, j$ ,

$$(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}) \mathbf{U}_i^{(0)'} \mathbf{U}_j^{(1)} = \varepsilon_j^{(0)} \mathbf{U}_i^{(0)'} \mathbf{O}^{(1)} \mathbf{U}_j^{(0)} = \mathbf{U}_i^{(0)'} \mathbf{F}^{(1)} \mathbf{U}_j^{(0)} + \varepsilon_j^{(1)} \delta_{ij} \quad (7.52)$$

$$(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}) U_{ij}^{(1)} = \varepsilon_j^{(0)} O_{ij}^{(1)} - \mathcal{F}_{ij}^{(1)} + \varepsilon_j^{(1)} \delta_{ij}$$

Se găsește :

$$U_{ij}^{(1)} = \frac{\varepsilon_j^{(0)} O_{ij}^{(1)} - \mathcal{F}_{ij}^{(1)}}{\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}} \quad \text{pentru } i \neq j \quad (7.53a)$$

$$\varepsilon_j^{(1)} = \mathcal{F}_{jj}^{(1)} - \varepsilon_j^{(0)} O_{jj}^{(1)} \quad \text{pentru } i = j \quad (7.53b)$$

Elementele  $U_{jj}^{(1)}$  pot fi aflate din condițiile de ortonormare, în aproximația de ordinul întâi în  $\lambda$  :

$$O_{ij}^{(1)} + \mathbf{U}_i^{(1)'} \mathbf{U}_j^{(0)} + \mathbf{U}_i^{(0)'} \mathbf{U}_j^{(1)} = 0$$

sau

$$O_{ij}^{(1)} + U_{ij}^{(1)'} + U_{ji}^{(1)} = 0 \quad (7.54a)$$

De aceea :

$$U_j^{(1)} = -\frac{1}{2} O_{jj}^{(1)} \quad (7.54b)$$

De fapt într-un calcul perturbational este suficient să calculăm numai elementele  $U_{ij}^{(1)}$  între orbitalele ocupate și neocupate. În final, elementele de matrice de forma  $\mathcal{F}_{ij}^{(1)}$  pot fi obținute în reprezentarea în care  $F^{(0)}$  este diagonală, prin diferențierea lui  $\mathcal{F}(\lambda)$  în raport cu  $\lambda$  și calculând valorile pentru  $\lambda = 0$ . Astfel, problema poate fi rezolvată iterativ. În final, termenii  $C_{ip}^{X_i}$  se obțin din  $C^{(0)} U^{(1)}$ , deoarece

$$C(\lambda) = C^{(0)} U(\lambda) \quad (7.55)$$

## 7.3.2. Derivate numerice. Considerații generale

### 7.3.2.1. Problema fitării

Să presupunem că vrem să aflăm derivatele unei funcții ( $y$ ) în spațiul  $k$ -dimensional de coordonate  $s(s = \{s_1 \dots s_k\})$  pînă la ordinul  $q$ . Această funcție poate fi sau energia totală sau una dintre derivatele ei. Să presupunem de asemenea că nu putem calcula valoarea funcției în câteva puncte ( $m$ ) ale unui domeniu de interes  $\mathcal{D}$  și că dispunem de o funcție tabelată. Pentru scopul de față este convenabil să căutăm o funcție analitică  $\hat{y}(s)$  care să fiteze cit se poate de bine valorile calculate  $y(s)$  în interiorul domeniului  $\mathcal{D}$ . Alegem o expresie de forma :

$$y(s) = b_0 + \sum_{i=1}^l b_i f_i(s), \quad (7.56)$$

unde  $\{f_i(s)\}$  este un set dat de funcții de dezvoltare și  $\{b_i\}$  este un set de coeficienți necunoscuți de dezvoltare. Punem condiția ca atât  $\hat{y}(s)$  cât și derivatele ei pînă la ordinul  $q$  să fie continue în domeniul  $\mathcal{D}$ . Mai mult,  $\hat{y}(s)$  și câteva din funcțiile  $f_i(s)$  trebuie să fie de  $q$  ori derivabile.

Problema care se pune este : „Dacă dispunem de  $m$  valori ale lui  $\hat{y}$ , cum se găsește  $l$  coeficienți  $b_i$ , astfel încît  $\hat{y}$  să fie, oriunde în domeniul  $\mathcal{D}$ , cit mai aproape de  $y$ “.

Evident, această problemă se poate rezolva numai dacă  $m$  este mai mare decît  $l$ . Trebuie de asemenea testată și acurateța acestei fitări.

Pentru ușurința calculului, este convenabil să normalizăm cantitățile utilizate și de aceea se înlocuiește  $y$  și  $f_i$  prin  $Z$  și, respectiv,  $\mathcal{F}_i$ , astfel încît :

$$Z_j = \frac{y(s_j) - \langle y \rangle}{\sigma_y} \quad (7.57a)$$

$$\mathcal{F}_i(j) = \frac{f_i(s_j) - \langle f_i \rangle}{\sigma_{f_i}} \quad \forall j = 1 \text{ la } m; i = 1 \text{ la } l \quad (7.57b)$$

$$\langle y \rangle = \frac{1}{m} \sum_j y(s_j)$$

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{m} \sum_j [y(s_j) - \langle y \rangle]^2$$

$$\langle f_i \rangle = \frac{1}{m} \sum_j f_i(s_j)$$

$$\sigma_{f_i}^2 = \frac{1}{m} \sum_j [f_i(s_j) - \langle f_i \rangle]^2$$

Subliniem că  $Z$  și  $\mathcal{F}_i$  au valori medii egale cu zero și o deviație standard egală cu unitatea. Ecuația de fitare (7.56) devine

$$Z_j \simeq \hat{Z}_j = \sum_{i=1}^l \mathcal{B}_i \mathcal{F}_i(j) \quad (7.58)$$

Nu există nici un termen independent care să conducă la o valoare medie zero pentru  $Z_j$ .

Legătura între expresia nenormalizată (7.56) și cea normalizată (7.58) este dată de ecuațiile

$$b_i = \mathcal{B}_i \frac{\sigma_y}{\sigma_{f_i}} \quad (7.59a)$$

$$b_0 = \langle y \rangle - \sum_i \mathcal{B}_i \langle f_i \rangle \frac{\sigma_y}{\sigma_{f_i}} \quad (7.59b)$$

Este convenabil să utilizăm notația matriceală

$$\mathbf{Z} \simeq \hat{\mathbf{Z}} = \mathbf{F}' \mathbf{B} \quad (7.60)$$

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} Z_1 \\ \vdots \\ Z_m \end{pmatrix}, \quad \hat{\mathbf{Z}} = \begin{pmatrix} \hat{Z}_1 \\ \vdots \\ \hat{Z}_m \end{pmatrix}, \quad = \mathbf{B} \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_l \end{pmatrix}$$

și

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \mathcal{F}_1(1) & \dots & \mathcal{F}_l(m) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{F}_1(1) & \dots & \mathcal{F}_l(m) \end{pmatrix}$$

Deoarece coeficienții  $\mathcal{B}$  sînt necunoscuți, putem găsi numai o valoare estimativă ( $\hat{\mathcal{B}}$ ) a lor, chiar dacă dispunem de un model corect de dezvoltare.

### 7.3.2.2. Fitarea prin metoda celor mai mici pătrate

Pentru a evalua cit mai bine termenii  $\hat{\mathcal{B}}_i$ , se utilizează metoda celor mai mici pătrate (denumită și aproximația Gauss). Coeficienții  $\hat{\mathbf{B}}$  se aleg astfel încît să minimizeze funcția :

$$\varepsilon^2 = (\mathbf{Z} - \hat{\mathbf{Z}})' \mathbf{W} \cdot (\mathbf{Z} - \hat{\mathbf{Z}}) \quad (7.61)$$

unde  $\mathbf{W}$  este matricea diagonală pătrată  $m \times m$  a factorilor de ponderare, care poate fi matricea unitate sau nu. Această matrice se introduce numai pentru a menține generalitatea de care este nevoie pentru scopul propus. Din (7.60) și (7.61) se poate scrie :

$$\varepsilon^2 = \mathbf{Z}'\mathbf{W}\mathbf{Z} - \hat{\mathbf{B}}'\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}'\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}'\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{Z} - \mathbf{Z}'\mathbf{W}\mathbf{F}\hat{\mathbf{B}} = \varepsilon_0^2 + \hat{\mathbf{B}}'\mathbf{A}\hat{\mathbf{B}} - \hat{\mathbf{B}}'\mathbf{R} - \mathbf{R}'\hat{\mathbf{B}} \quad (7.62)$$

cu

$$\mathbf{A} = \mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}'$$

și

$$\mathbf{R} = \mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{Z}$$

Condiția de extremum pentru  $\varepsilon^2$  conduce la :

$$\left( \frac{\partial \varepsilon^2}{\partial \mathcal{B}_i} \right) = 0 \quad \forall i = 1 \text{ la } l. \quad (7.63)$$

Atunci :

$$\mathbf{R} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{B}} = 0$$

sau

$$\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{R} = (\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{Z} \quad (7.64a)$$

Pe baza relației definită anterior, se poate scrie o expresie similară și în funcție de matricele nenormalizate. Astfel, cea mai bună estimare pentru  $b(b)$  în cadrul aproximației Gauss este :

$$\hat{\mathbf{b}} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{R} = (\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{y}) \quad (7.64b)$$



unde  $\mathbf{F}$ , denumită „matricea model”, are forma :

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ f_1(s_1) & f_1(s_2) & \dots & f_1(s_m) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_l(s_1) & f_l(s_2) & \dots & f_l(s_m) \end{pmatrix} = [\mathbf{f}(s_1) \mathbf{f}(s_2) \dots \mathbf{f}(s_m)]$$

Matricea  $\mathbf{A}^{-1}$  se numește și matricea de varianță-covarianță. O proprietate importantă a expresiei lui  $\hat{\mathbf{b}}$  este aceea de a fi un estimator direct al lui  $\mathbf{b}$  :

$$\mathcal{E}[\hat{\mathbf{b}}] = \mathcal{E}[(\mathbf{F}\mathbf{F}' )^{-1}\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{y}] = \mathcal{E}[(\mathbf{F}\mathbf{F}' )^{-1}\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}\mathbf{b}] = \mathbf{b} \quad (7.65)$$

### 7.3.2.3. Adecvarea modelului : o evaluare a posteriori

După efectuarea regresiei, este interesant de verificat calitatea modelului utilizat.

Cînd  $m$  (numărul de puncte) este mai mare decît  $l$  (numărul de coeficienți) se poate estima adecvarea modelului de fitare pe baza unui test Fischer. Acest test permite compararea a două varianțe. Dacă  $\sigma_y^2$  este varianța valorii funcției și  $\sigma_{rez}^2$  este varianța reziduală :

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (y_j - \langle y \rangle)^2$$

$$\sigma_{rez}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (y_j - \hat{y}_j)^2$$

atunci :

$$f = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_{rez}^2} \quad (7.66)$$

Acceptăm modelul la nivelul de încredere  $p$  dacă :

$$f \geq F_p(m; m-1)$$

unde  $F_p$  este valoarea Fischer tabelată cu  $m$  și  $m-1$  grade de libertate. Coeficientul de regresie multiplă  $\rho^*$  este de asemenea utilizat pentru a evalua cantitativ concordanța între model și realitate :

$$\rho^* = \left(1 - \frac{1}{f}\right)^{1/2} \quad (7.67)$$

Dacă un model reproduce cit se poate de bine valorile corecte  $y(s)$ , atunci  $\sigma_{\text{rez}}^2 = 0$  și  $\rho^*$  tinde către unitate. Cu toate acestea,  $\rho^*$  poate fi utilizat numai ca o măsură a corectitudinii fitării și nu reprezintă nicio dată un criteriu al acurateții de interpolare a funcției analitice în nici un punct al domeniului experimental. A posteriori, modul cel mai bun de a verifica modelul de reprezentare este acela de a folosi un set de  $m'$  puncte de testare. Aceste puncte pot fi absolut întâmplătoare sau alese în jurul punctului de interes. Definind varianța reproductibilității  $\sigma_{\text{repr}}^2$ , ca varianța între valorile funcției estimate și exacte la punctele de testare, se utilizează din nou testul lui Fischer :

$$f' = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_{\text{repr}}^2} > F_p(m; m') \quad (7.68)$$

sau un coeficient de reproductibilitate ( $\theta$ ) :

$$\theta = \sqrt{\left(1 - \frac{m'}{m f'}\right)} \quad (7.69)$$

care trebuie să tindă către unitate pentru un model adecvat în sens de interpolare.

#### 7.3.2.4. Adecvarea modelului : o cunoaștere a priori

Proprietățile de interpolare și calitatea derivatelor succesive sînt în strînsă legătură cu gradul de precizie al estimatorilor  $\hat{\mathbf{b}}$ . Matricea de varianță-covarianță furnizează aceste informații :

$$\begin{aligned} \text{var}(\hat{\mathbf{b}}) &= \mathcal{E}[(\mathbf{b} - \mathbf{b})(\mathbf{b} - \mathbf{b})'] = \\ &= \mathcal{E}[(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})'(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}] = \\ &= (\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}\mathbf{F}\mathbf{W}\mathcal{E}[(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})']\mathbf{W}'(\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1} \end{aligned} \quad (7.70)$$

Presupunind independența erorilor se poate scrie :

$$\mathcal{E}[(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})(\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})'] = \mathbf{W}^{-1}\sigma_{\text{er}}^2 \quad (7.71)$$

unde  $\sigma_{\text{er}}^2$  reprezintă varianța erorii (asupra lui  $y$ ) și  $\mathbf{W}^{-1}$  este o matrice de ponderare  $m \times m$ . În consecință, matricea de varianță-covarianță devine :

$$\mathcal{E}[(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})(\hat{\mathbf{b}} - \mathbf{b})'] = (\mathbf{F}\mathbf{W}\mathbf{F}')^{-1}\sigma_{\text{er}}^2 = \mathbf{A}^{-1}\sigma_{\text{er}}^2 \quad (7.72)$$

Aceasta înseamnă că precizia coeficienților de regresie depinde numai de programul experimental (care determină matricea modelului) sau că distribuția punctelor în spațiul  $k$ -dimensional de coordonate nu este în-

împlătoare, ei trebuie aleasă astfel încît să îmbunătățească matricea de varianță-covarianță. Termenul de *program sau design experimental* este utilizat pentru a descrie setul de puncte care îndeplinesc această condiție [16].

Să rezumăm acum principalele condiții privind structura matricei de varianță-covarianță [17]. Pentru a estima cei mai buni coeficienți de regresie, determinantul matricei  $\mathbf{A}$  trebuie maximizat (condiția de  $D$ -optim). Măsurarea unei astfel de proprietăți poate fi făcută prin compararea determinantilor matricei momentelor ( $\mathbf{M}$ , care nu depinde de numărul de puncte ( $m$ )) :

$$\mathbf{M} = \frac{1}{m} \mathbf{A}, \quad (7.73)$$

sau, utilizind  $D$ -eficiența :

$$D = 100 \left\langle \frac{\det(\mathbf{M}) \text{ pentru programul curent}}{\det(\mathbf{M}) \text{ pentru programul cel mai bun}} \right\rangle^r, \quad (7.74)$$

unde  $r$  este rangul matricei  $\mathbf{M}$ . În plus, designul nostru nu trebuie să conțină un număr excesiv de mare de puncte experimentale ; aceasta se măsoară prin  $R$ -eficiența :

$$R = 100 \frac{\text{numărul de puncte de calculat}}{\text{numărul de coeficienți de regresie}} = 100 \frac{m}{l} \quad (7.75)$$

sau pentru un model polinomial  $k$ -dimensional, de ordinul  $q$  :

$$R = \frac{100 m}{\binom{k+q}{q}} = \frac{100 m q! k!}{(k+q)!} \quad (7.76)$$

Este de asemenea convenabilă estimarea independentă a tuturor coeficienților. Această condiție este respectată ori de câte ori matricea de varianță-covarianță este diagonală. Funcția de varianță în fiecare punct al domeniului experimental, trebuie să fie constantă la o distanță constantă de originea programului ; astfel de programe se numesc rotabile. Dacă se scrie varianța funcției în orice punct  $\mathbf{s}$  :

$$\text{var} [\hat{\mathbf{y}}(\mathbf{s})] = \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{s}) \cdot (\mathbf{FWF}')^{-1} \cdot \hat{\mathbf{f}}'(\mathbf{s}) \quad (7.77)$$

programul este denumit rotabil dacă această funcție depinde numai de distanța de la centrul planului.

Toate aceste condiții nu pot fi îndeplinite simultan și de aceea este necesar să găsim un compromis în funcție de tipul de informație căutat [6].

### 7.3.2.5. Dezvoltarea polinomială

Dacă  $E(s)$  este energia totală, soluția ecuației lui Schrödinger independentă de timp în aproximația Born-Oppenheimer pentru un sistem molecular este caracterizată printr-un set de coordonate interne  $\mathbf{s}(\mathbf{s} = \{s_1 \dots s_{l-1}\})$ . Presupunem că regiunea de interes imediat ( $\mathcal{D}$ ), centrată într-un punct de coordonate  $\mathbf{s}_0$ , poate fi în mod corect fitată printr-o dezvoltare polinomială pînă la ordinul  $q$ . Ecuația de regresie dată anterior (7.56) :

$$y(s) \simeq \hat{y}(s) = b_0 + \sum_i b_i f_i(s)$$

devine :

$$E(\mathbf{S}) \simeq \hat{E}(\mathbf{S}) = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i S_i + \sum_{i < j}^k b_{ij} S_i S_j + \sum_{i < j < k}^k b_{ijk} S_i S_j S_k \dots \quad (7.78)$$

unde  $\mathbf{S}$  reprezintă coordonata de deplasare internă :  $\mathbf{S} = \mathbf{s} - \mathbf{s}_0$  (vezi ec. (7.16)). În notație matriceală se obține :

$$\hat{E} = \mathbf{S}^{[0,q]'} \hat{\mathbf{h}}^{[0,q]} \quad (7.79)$$

unde  $\mathbf{S}^{[0,q]}'$  și  $\hat{\mathbf{h}}^{[0,q]}$  sînt vectorii coloană ai termenilor cu ordinul în domeniul  $[0, q]$  :

$$\mathbf{S}^{[0,q]'} = (1, S_1 \dots S_k, S_1^2 \dots S_k^2, S_2 S_1 \dots S_k S_{k-1}, \dots)$$

$$\hat{\mathbf{h}}^{[0,q]} = (b_0, b_1 \dots b_k, b_{11} \dots b_{kk}, b_{21} \dots b_{kk-1}, \dots)$$

Diferențind această ecuație în raport cu oricare coordonată internă, se obține :

$$\left( \frac{d\hat{E}}{dS_i} \right)_s = \hat{g}_i(s) = \left( \frac{d\mathbf{S}^{[0,q]'}}{dS_i} \right)_s' \hat{\mathbf{h}}^{[0,q]} \quad (7.80)$$

$$\left( \frac{d^2 \hat{E}}{dS_i dS_j} \right)_s = \hat{H}_{ij}(s) = \left( \frac{d^2 \mathbf{S}^{[0,q]'}}{dS_i dS_j} \right)_s' \hat{\mathbf{h}}^{[0,q]} \quad (7.81)$$

Aceasta arată că coeficienții de regresie măsoară derivatele succesive în punctul central ( $\mathbf{s}_0$ ) în domeniul ( $\mathcal{D}$ ) :

$$\hat{E}(0) = \hat{b}_0 \quad (7.82a)$$

$$\hat{g}_i(0) = \hat{\mathbf{h}}^{[1,1]} = \begin{pmatrix} \hat{b}_1 \\ \vdots \\ \hat{b}_k \end{pmatrix} \quad (7.82b)$$

$$\hat{\mathbf{H}}(0) = \begin{pmatrix} 2\hat{b}_{11} & \dots & \dots & \dots & \hat{b}_{1k} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \hat{b}_{k1} & \dots & \dots & \dots & 2\hat{b}_{kk} \end{pmatrix} \quad (7.82c)$$

Estimarea vectorului  $\mathbf{b}$  necesită numai cunoaşterea energiei ( $E$ ) sau a derivatelor ei ( $\mathbf{g}$  sau  $\mathbf{H}$ ) în  $m$  puncte diferite din spaţiul de coordonate din jurul lui  $\mathbf{s}_0$ . Soluţia obţinută prin metoda celor mai mici pătrate are forma (vezi ec. (7.64)) :

Pentru energie [6], [17] :

$$\mathbf{b}^{[0,q]} = (\mathbf{F}^{[0,q]} \mathbf{F}^{[0,q]T})^{-1} \mathbf{F}^{[0,q]} \mathbf{E} \quad (7.83)$$

Pentru gradient [18] :

$$\mathbf{b}^{[1,q]} = (\mathbf{F}^{[1,q]} \mathbf{F}^{[1,q]T})^{-1} \mathbf{F}^{[1,q]} \mathbf{g} \quad (7.84)$$

Pentru matricea constantelor de forţă :

$$\mathbf{b}^{[2,q]} = (\mathbf{F}^{[2,q]} \mathbf{F}^{[2,q]T})^{-1} \mathbf{F}^{[2,q]} \mathbf{H} \quad (7.85)$$

unde :

$$\mathbf{F}^{[t,q]} = [\mathbf{S}(1)^{[t,q]}, \mathbf{S}(2)^{[t,q]}, \dots, \mathbf{S}(m)^{[t,q]}]$$

$\mathbf{S}(j)^{[t,q]}$  fiind vectorul coloană  $\mathbf{S}^{[t,q]}$  pentru punctul  $j$ .

Formulele de regresie (7.83) — (7.85) arată că ori de câte ori se poate găsi o funcţie ( $p = 0$ ) sau derivatele ei pînă la ordinul  $p$ , există posibilitatea de a obţine, printr-un procedeu numeric, următoarele derivate pînă la ordinul  $q$  ( $q > p$ ). Pasul următor constă în a găsi distribuţia punctelor în jurul punctului central care conduce la cea mai bună estimare posibilă pentru  $\mathbf{b}^{[t,q]}$ . Tehnica modelării experimentale îndeplineşte aceste cerinţe pentru cîteva valori  $q$  mai mari decît  $p$  cu 1, 2 sau 3 unităţi.

### 7.3.3. Programarea experimentului

Un „program experimental de ordinul  $r$ ” este modelul adecvat pentru o regresie de ordinul  $q$  asupra unei funcţii diferenţiate de  $p$  ori, dacă  $r = q - p$ .

Programele experimentale clasice sînt cunoscute sub denumirea de „programe echiradiale”. Se consideră că aceste modele sînt construite dintr-un număr de seturi de puncte componente, fiecare set avînd toate punctele echidistante faţă de origine. Pentru un program experimental de ordinul întii este nevoie de un singur set de puncte echiradiale, pentru un program de ordinul doi sînt necesare cel puţin două seturi de puncte echiradiale, deoarece un singur set produce o singularitate în matricea  $\mathbf{A}$ .

Pentru ca discuţia noastră să devină independentă de dimensiuni, definim o matrice experimentală adimensională  $\mathbf{X}$ . Fiecare coloană a

lui  $\mathbf{X}$  corespunde vectorului coordonată adimensională  $\mathbf{d}(j)$  al unui punct :

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{d}(1) \dots \mathbf{d}(j) \dots \mathbf{d}(m)\} = \{d_i(j)\} \quad (7.86)$$

Dacă punctul central al modelului este punctul  $s_0$  de coordonată  $\mathbf{S} = 0$  și dacă mărimea pasului după fiecare direcție din spațiu este dată de vectorul  $\Delta$  de  $k$  componente, atunci coordonata  $i$  a punctului  $j$  din modelul considerat este dată de relația :

$$s_i(j) = 0 + \Delta d_i(j) \quad (7.87a)$$

sau, din ecuația (7.16) :

$$s_i(j) = s_i(0) + \Delta d_i(j) \quad (7.87b)$$

### 7.3.3.1. Modele experimentale de ordinul întâi

#### Modelul simplex

În spațiul de coordonate  $k$ -dimensional, cel mai simplu program experimental poate fi reprezentat geometric printr-un „simplex” [19], care conține  $k + 1$  vîrfuri, echidistante între ele, pe o sferă.

Pentru  $k = 2$ , acesta este un triunghi echilateral.

Pentru  $k = 3$ , acesta este un tetraedru regulat.

Pentru  $k \geq 4$ , acesta este un poliedru regulat.

Din motive practice este convenabil să adăugăm și un punct central în modelul originii simplex. Acest model capătă atunci forma :

$$\mathbf{X} = \{\mathbf{d}(1) \dots \mathbf{d}(k+2)\} = \{d_i(j)\} =$$

$$\begin{pmatrix} x_1 & -x_1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ x_2 & x_2 & -2x_2 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_j & x_j & x_j & \dots & -jx_j & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_k & x_k & x_k & \dots & x_k & \dots & -kx_k & 0 \end{pmatrix} \quad (7.88)$$

cu

$$x_j = (2j(j+1))^{-1/2} \text{ pentru } 1 \leq j \leq k.$$

El conține  $k + 2$  vîrfuri ( $m = k + 2$ ), distanțele între fiecare vîrf fiind egale cu unitatea. În figura 7.11 se ilustrează aceasta pentru un simplex tridimensional centrat. Matricea de varianță-covarianță corespunzătoare are o formă diagonală. O astfel de matrice se numește ortogonală pentru că fiecare coeficient de regresie este estimat independent de ceilalți. Această

structură maximizează determinantul lui  $\Lambda$ . Într-o astfel de situație R-eficiența este de asemenea optimă, datorită faptului că modelul simplex este cel mai mic care poate fi construit.

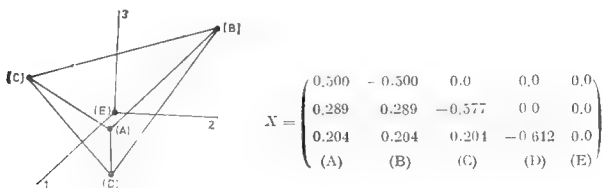


Fig. 7.11. — Simplex-ul tridimensional.

Coeficienții de regresie vor fi :

Pentru regresia efectuată asupra energiilor :

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m E(s_j), \quad (7.89a)$$

$$b_j = \frac{2x_i}{\Delta_i} \left[ \sum_{j=1}^i E(s_j) - iE(s_{i+1}) \right]. \quad (7.89b)$$

Pentru regresia efectuată asupra gradientului [18] :

$$b_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m g_i(s_j) \quad (7.90a)$$

$$b_{i,i} = \frac{x_i}{\Delta_i} \left[ \sum_{j=1}^i g_i(s_j) - ig_i(s_{i+1}) \right] \quad (7.90b)$$

$$b_{i,i} = \frac{2}{\Delta_i^2 + \Delta_i^2} \left\{ x_i \Delta_i \left[ \sum_{j=1}^i g_i(s_j) - ig_i(s_{i+1}) \right] + x_i \Delta_i \left[ \sum_{j=1}^i g_i(s_j) - ig_i(s_{i+1}) \right] \right\}. \quad (7.90c)$$

Același tip de ecuații pot fi deduse și pentru regresia în raport cu matricea derivatelor de ordinul al doilea.

### Modelul în cruce

Acest model este construit dintr-un punct central și o dispunere în cruce a celorlalte puncte în spațiul  $k$ -dimensional de coordonate (fig. 7.12).

Toate virfurile sint egal distanțate de centru, modelul total conține  $2k + 1$  puncte ( $m = 2k + 1$ ) și are următoarea formă adimensională :

$$X = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.91)$$

Matricea corespunzătoare de varianță-covarianță își menține forma diagonală. Comparativ cu simplex-ul, ordinul determinantului matricei momentelor este redus de la  $2(k + 2)^k$  la  $[2/(2k + 1)]^k$  pentru o regresie în raport cu energia. R-eficiența este de asemenea mai scăzută :

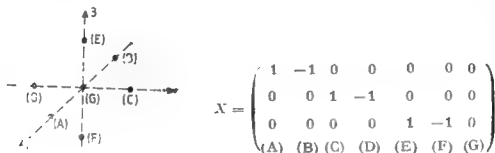


Fig. 7.12. — Modelul tridimensional în cruce.

Coefficienții de regresie corespunzători fitării pentru energie și gradient sint :

Pentru energie :

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum E(s_j) \quad (7.92a)$$

$$b_i = \frac{1}{2\Delta_i^2} [E(s_{2i-1}) - E(s_{2i})] \quad (7.92b)$$

Pentru gradient :

$$b_i = \frac{1}{m} \sum_j g_i(s_j) \quad (7.93a)$$

$$b_{1i} = \frac{1}{4\Delta_i^2} [g_i(s_{2i-1}) - g_i(s_{2i})] \quad (7.93b)$$

$$b_{2i} = \frac{1}{2(\Delta_i^2 + \Delta_i'^2)} [\Delta_i [g_i(s_{2i-1}) - g_i(s_{2i})] + \Delta_i' [g_i(s_{2i-1}) - g_i(s_{2i})]'], \quad (7.93c)$$



Din experiența noastră [18] rezultă că un astfel de model de secțiune oferă posibilitatea unor estimări mai corecte pentru regresiile în raport cu gradientul, comparativ cu modelul simplex.

### 7.3.3.2. Modele experimentale de ordinul al doilea

#### Programul compus

Box și Hunter [16, 17] propun utilizarea unor programe compuse de ordinul doi. Într-un spațiu  $k$ -dimensional se poate construi un astfel de model prin combinarea următoarelor figuri geometrice :

- (a)  $m_0$ , punctele centrale ( $m_0 \geq 1$ ) ;
- (b)  $m_1 = 2^k$  puncte dispuse în vîrfurile unui pătrat ( $k = 2$ ), unui cub ( $k = 3$ ) sau unui hiper cub ( $k \geq 4$ ) sau o fracțiune din el cu  $m_1 = 2^{k-p}$ . Ultima parte a programului este denumită și factorial ( $p = 0$ ) sau „replică fracțională” ( $p > 0$ ) a programului factorial ;
- (c)  $m_2 = 2k$  puncte în vîrfurile unei crucei ( $k = 2$ ) sau crucei cu mai multe ( $k \geq 3$ ) brațe.

În figura 7.13 se prezintă programul compus într-un spațiu tri-dimensional. Numărul total de vîrfuri este :

$$m = m_0 + m_1 + m_2 \quad (7.94)$$

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & x & -x & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & x & -x & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & x & -x \end{pmatrix}$$

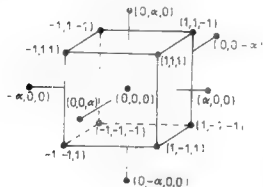


Fig. 7.13. — Programul tridimensional compus. Reprodusă cu acordul editurii John Wiley and Sons, Inc., New York.

Acest tip de programe satisface condiția de eficiență  $D$  [6]. Dacă se utilizează programe complete ( $p = 0$ ),  $R$ -eficiența scade rapid odată cu creșterea lui  $k$ . Totuși „replicile fracționale”  $(1,2)^p$  din programul factorial  $2^k$  reduce în mod semnificativ numărul de puncte experimentale [6, 20].

În primul rînd se construiește un program factorial  $2^{k-p}$ , care furnizează valori pentru factori de la 1 la  $k - p$ . De exemplu, pentru  $k = 3$  și  $p = 1$  :

$$\begin{bmatrix} +1 & +1 \\ -1 & +1 \\ +1 & -1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Partea care lipsește din această matrice (coloanele  $p - k + 1$  până la  $k$ ), și care dă nivelele pentru ceilalți factori, se obține prin multiplicarea termen cu termen a primelor coloane. În exemplul nostru coloana 3 este egală cu produsul coloanelor 1 și 2 și replica fracțională  $1/2$  a programului factorial  $2^3$  este :

$$X = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 \\ -1 & -1 & 1 \\ +1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

Se poate scrie  $3 = 1 + 2$  (denumit „contrast”) sau  $I = 1 + 2 + 3$  (denumit „generator independent”,  $I$  fiind vectorul unitate).

Deoarece s-a impus condiția pentru coeficienții de regresie estimați de a fi independenți unul de altul, unii generatori nu sînt posibili. Analiza matricii respective arată că generatorii trebuie să conțină minimum cinci termeni [6, 21]. Din acest motiv prima replică fracțională începe pentru  $k = 5$  cu contrastul  $5 = 1 + 2 + 3 + 4$ , iar pentru  $k = 6$  este permis un singur contrast :  $6 = 1 + 2 + 3 + 4 + 5$ . Astfel coeficienții sînt influențați numai de termeni de un ordin mai mare ca doi. În acest tip de program rămîne un grad de libertate (x în figura 7.13) pentru a satisface condițiile de ortogonalitate și rotabilitate [6, 17, 22].

Practic, pentru regresia asupra energiilor [6], se utilizează pentru  $\alpha$  [17] :

$$\alpha_R = 2^{(k-p)/4} \quad (7.95)$$

care este valoarea rotabilă. Dacă punctul central este replicat de  $m_0$  ori,  $m_0$  fiind cel mai apropiat întreg :

$$m_0 \approx 4(1 + 2^{(k-p)/2}) - 2k \quad (7.96)$$

planul devine evasiortogonal. În matricea  $A^{-1}$  vor rămîne numai următorii termeni de covarianță [23] :

$$\text{cov}(b_0, b_{ii}) \neq 0$$

Pentru regresile asupra gradientului se cunosc cîteva modalități de a construi un program evasiortogonal [18], cu scopul de a alege o valoare pentru  $\alpha$  :

Prima modalitate este aceea în care crucea dispore :

$$x = 0 \text{ și } m_0 = 0$$

A doua dată :

$$\alpha = \left[ \frac{\sqrt{(mm_1) - m_1}}{2} \right]^{1/2} \quad (7.97)$$

În acest mod se poate construi progresiv programul de regresie. Se poate pleca de la programe de ordinul întâi, care pot fi ulterior îmbunătățite pînă la nivelul celor de ordinul al doilea prin adăugarea programului factorial. Invers, se poate pleca de la o replică fracțională a unui program factorial și apoi completa prin scăderea valorii  $p$  și adăugarea în final a crucii cu valoarea potrivită pentru  $\alpha$  [18].

### Programul Doehlert

Un alt tip de program ce poate fi utilizat este programul Doehlert [24]. Figura de bază este un simplex cu  $k + 1$  virfuri care generează prin rotație un hiperpoliedru cu  $k(k + 1) + 1$  virfuri. În figura 7.14 se prezintă un program Doehlert bidimensional. Acest program este mai puțin eficient în sensul  $D$ -optimalității dar prezintă o  $R$ -eficiență mai bună.

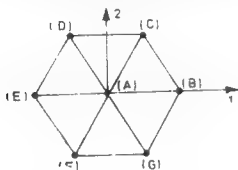


Fig. 7.14. — Programul Doehlert bidimensional.

#### 7.3.3.3. Modele experimentale de ordinul trei

Se pot utiliza și programe experimentale de ordinul trei însă ele depășesc cadrul lucrării de față. Informații suplimentare se pot găsi în literatura de specialitate [25].

#### 7.3.3.4. Un exemplu de programare a experimentului

Considerăm ca exemplu molecula de apă, caracterizată prin trei parametri interni: două distanțe OH ( $d_1$  și  $d_2$  în Å) și unghiul HOH ( $\theta$  în radiani). Programul compus complet tridimensional se construiește cu ajutorul matricei  $X$  dată în figura 7.13. Energiile provin dintr-un calcul *ab initio* la nivelul 6-31G. Centrul programului compus este:

$$S(0)' = (0,95 \text{ Å}, 0,95 \text{ Å}, 1,947 \text{ rad})$$

Intervalul fiecărei variabile este:

$$\Delta' = (0,01 \text{ Å}, 0,01 \text{ Å}, 0,0087 \text{ rad})$$

S-au efectuat 15 calcule *ab initio* conform ecuației (7.87b) și cu ajutorul ecuației (7.64) s-au găsit coeficienții de regresie:

$$b_0 = -73,59343 \text{ u.a.}$$

$$b_1 = b_2 = -2,0744 \text{ u.a. Å}^{-1}$$

$$b_3 = -0,4333 \text{ u.a. rad}^{-1}$$

$$b_{11} = b_{22} = 1,0578 \text{ u.a. Å}^{-2}$$

$$b_{33} = 0,0846 \text{ u.a. rad}^{-2}$$

$$b_{12} = -0,0436 \text{ u.a. Å}^{-2}$$

$$b_{13} = b_{23} = 0,0547 \text{ u.a. (Å rad)}^{-1}$$

cu o varianță reziduală de  $(6,7 \times 10^{-6})^2$  u.a.; deoarece varianța energiei este  $(9,5 \times 10^{-5})^2$  u.a., testul Fischer conduce la valoarea 195,7 și coeficientul de regresie multiplă este 0,9974.

### 7.3.4. Alte tipuri de derivate numerice de ordinul al doilea

Dacă dispunem numai de vectorul — primă derivată (gradient) ( $\mathbf{g}$ ) obținut prin calcul analitic, este întotdeauna posibilă construirea progresivă a unei estimări a matricei derivatei de ordinul doi ( $\mathbf{H}$ ), prin metoda descrisă de Fletcher și Powell [26]. Dacă  $\rho$  este deplasarea în raport cu punctul curent ( $\mathbf{O}$ ) în căutarea direcției  $\sigma$  din spațiul  $k$ -dimensional de coordonate care minimizează energia :

$$\rho = \lambda \sigma \quad (7.98)$$

Dacă  $y$  este diferența între gradientul în punctul curent  $\mathbf{O}$  și punctul  $\mathbf{O} + \rho$  :

$$\mathbf{y} = \mathbf{g}(\mathbf{O} + \rho) - \mathbf{g}(\mathbf{O}) \quad (7.99)$$

atunci :

$$\mathbf{H}_{\mathbf{O}+\rho}^{-1} = \mathbf{H}_{\mathbf{O}}^{-1} + \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad (7.100)$$

unde :

$$\mathbf{A} = \frac{\rho \rho'}{\rho' \mathbf{y}} \quad \text{și} \quad \mathbf{B} = \frac{(\mathbf{H}_{\mathbf{O}}^{-1} \mathbf{y})(\mathbf{H}_{\mathbf{O}}^{-1} \mathbf{y})'}{\mathbf{y}' \mathbf{H}_{\mathbf{O}}^{-1} \mathbf{y}}$$

Pentru început se presupune o formă diagonală pentru  $\mathbf{H}$  (adică matricea unitate :  $\mathbf{H} = \mathbf{E}$ ). Acest procedeu poate fi considerat interesant pentru căutarea unui punct staționar, dar nu conduce la o matrice a constantelor de forță corectă. Aceasta se datorește în principal faptului că în matricea  $\mathbf{H}$  sînt cumulate atât informația bună, cit și cea proastă, care nu poate fi înlăturată.

Pentru a îmbunătăți algoritmul precedent, trebuie plecat de la o primă evaluare mai corectă. Cea mai bună modalitate este de a utiliza o tratare simplă, cuplată cu o regresie asupra gradientului. Mai simplu, dacă dispunem de vectorii gradient calculați în  $k$  puncte diferite și corelate neliniar,  $\mathbf{g}$  și  $\mathbf{H}$  fiind corelate prin ecuația

$$\mathbf{g}(S) = \mathbf{g}_0 + \mathbf{H}_0 S \quad (7.101)$$

se poate deduce că

$$\{[\mathbf{g}(S_1), \mathbf{g}(S_2), \dots, \mathbf{g}(S_k)] - \mathbf{g}_0, (\mathbf{S}_1 \ \mathbf{S}_2 \ \dots \ \mathbf{S}_k)^{-1} \dots \mathbf{H}_0\} \quad (7.102)$$

Acest procedeu conduce în practică la o matrice  $\mathbf{H}_0$  nesimetrică. Evaluarea inițială devine :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_0') \text{ în loc de } \mathbf{H}_0. \quad (7.103)$$

Remarcăm de asemenea că ecuația (7.102) poate fi rezolvată numai dacă se utilizează un set de  $k$  puncte liniar independente.

## 7.4. Căutarea punctelor staționare

### 7.4.1. Considerații generale

Căutarea punctelor staționare pe o suprafață de răspuns este o problemă importantă a cercetării operaționale. Căutarea trebuie să fie rapidă, economică și să conducă în mod cert la punctul corect.

Pentru un minim, evaluarea funcției ( $E$ ) furnizează, a priori, suficientă informație, și se caută un punct  $s(m)$  astfel încât :

$$E_m = \min_k \{E(s)\} \quad (7.104)$$

unde  $s$  reprezintă vectorul coordonatelor interne (ec. (7.14)). Totuși sînt necesare informații asupra derivatelor pentru a fi ghidați în căutare. Pentru găsirea unui minimax este necesară evaluarea vectorului derivatelor de ordinul întâi ( $g$  în ecuația (7.15b)) (cu excepția cazului în care cunoaștem a priori direcția suprafeței care corespunde unei curburi negative, dar o astfel de situație este foarte puțin probabilă). Cu ajutorul derivatelor de ordinul întâi căutăm un  $s^*$  astfel încît [27] :

$$g'_* = -g'_* y_* = 0 \quad (7.105)$$

Dacă se impune o garanție privind tipul de punct staționar obținut și calitatea căutării, este necesară în toate cazurile matricea derivatelor de ordinul doi ( $H$  în ec. (7.15c)) după cum s-a arătat anterior în ecuația (7.23) și (7.24).

### 7.4.2. Căutarea aleatoare

Cel mai simplu mod, dar nu și cel mai eficient, este căutarea aleatoare. În primul rînd se definește ( $R$ ) domeniul de cercetat în spațiul  $k$ -dimensional de coordonate interne prin :

$$[s_i(\min), s_i(\max)] \quad \text{pentru } 1 \leq i \leq k. \quad (7.106)$$

Un astfel de domeniu corespunde unui hiper-cub. Utilizînd o serie de numere aleatoare uniform distribuite între 0 și 1 (vezi fig. 7.15) ( $\xi_z$ , pentru  $z = 1, 2, \dots, \infty$ ), se poate alege orice punct particular în domeniul de căutare cu o probabilitate egală,

$$s_i(z) = s_i(\min) + \xi_{z,i}[s_i(\max) - s_i(\min)]. \quad (7.107)$$

Considerăm punct staționar, punctul care are cea mai bună energie sau norma gradientului cea mai apropiată de zero :

$$\hat{E}(\min) = \min_i \{E(s_i)\} \quad \text{pentru minimum}$$

$$\hat{\gamma}(s^*) = \min_{\alpha} \{\gamma(s_{\alpha})\} \text{ pentru minimum sau minimax.}$$

Există desigur și metode mai economice, dar aceasta poate da o foarte bună imagine a poziției pentru un algoritm rapid.

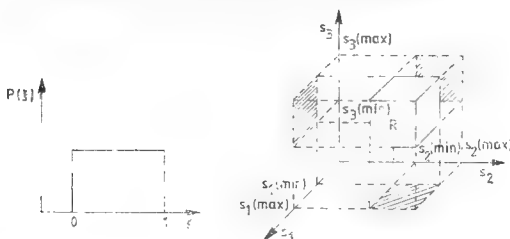


Fig. 7.15 — Funcția de densitate  $\xi$  ( $P(\xi) = d\eta(\xi), d\xi$ ) și domeniul de cercetare tridimensional  $R$ .

Volumul de muncă necesar este proporțional cu domeniul de căutare  $R$  ( $V \propto \Pi_i [s_i(\max) - s_i(\min)]$ ) și invers proporțional cu precizia necesară ( $v$ ). Dacă împărțim domeniul  $R$  în celule elementare de volum  $v$ , probabilitatea de a plasa un punct oarecare într-o celulă dată este dată de

$$p = \frac{v}{V} \quad (7.108)$$

Această relație este valabilă atâta timp cât folosim o distribuție uniformă. Probabilitatea de a găsi cel puțin un punct după  $m$  încercări în celula notată cu  $\neq$  (centrată în punctul staționar de interes) este :

$$P(\neq) = \sum_{i=1}^m \binom{m}{i} p^i (1-p)^{m-i} = 1 - (1-p)^m. \quad (7.109)$$

În tabelul 7.1 sint prezentate câteva valori ale lui  $P(\neq)$  pentru diferite valori ale lui  $p$  și  $m$ . Datele din tabel arată că, pentru a localiza un punct staționar cu o probabilitate de 95% și o precizie  $v$ , sint necesare cel puțin  $3V/v$  puncte (sau  $3/p$ ). Pentru localizarea simultană a mai mult de un punct staționar, formula precedentă trebuie generalizată. Dacă  $A, B, \dots$  sint punctele staționare de interes, probabilitatea de a găsi  $A$  și  $B$  simultan este dată de :

$$P(A \text{ și } B) = P(A) + P(B) + P(\bar{A} \text{ și } \bar{B}) - 1, \quad (7.110)$$

unde  $P(\bar{A}$  și  $\bar{B})$  reprezintă probabilitatea ca nici un punct să nu fie situat în vecinătatea lui  $A$  sau  $B$ , și este egală cu :

$$P(\bar{A} \text{ și } \bar{B}) = (1 - 2p)^m \quad (7.111)$$

Tabelul 7.1

Legea de distribuție a  $m$  evenimente de probabilitate individuală  
 $p : P(A)$

$p \backslash n$	$m = \frac{1}{p}$	$m = \frac{2}{p}$	$m = \frac{3}{p}$	$m = \frac{4}{p}$	$m = \frac{5}{p}$
1/3	0,704	0,912	0,974	0,992	0,998
1/6	0,665	0,888	0,962	0,987	0,996
1/10	0,651	0,878	0,958	0,985	0,995
1/100	0,634	0,866	0,951	0,982	0,993
1/1000	0,632	0,865	0,950	0,981	0,993

În final se poate scrie :

$$P(A \text{ și } B) = 1 - 2(1 - p)^m + (1 - p)^m \quad (7.112)$$

Această ecuație poate fi generalizată recursiv pentru  $q$  puncte staționare :

$$P(q \text{ evenimente}) = 1 - q(1 - p)^m + \prod_{i=2}^q (1 - ip)^m \quad (7.113)$$

În tabelul 7.2 se dau câteva valori pentru această lege multinomială, care arată că se pot găsi trei puncte staționare simultan, cu o probabilitate de 95%, calculând  $4/p$  puncte.

Tabelul 7.2

Câteva valori ale funcției de probabilitate  $P_q(m, p, q > 1)$  pentru localizarea simultană a  $s$  puncte staționare

$q$	2	2	2	3	3	3
$p \quad m$	$m = \frac{3}{p}$	$m = \frac{4}{p}$	$m = \frac{5}{p}$	$m = \frac{3}{p}$	$m = \frac{4}{p}$	$m = \frac{5}{p}$
$p = 1/10$	0,916	0,971	0,990	0,874	0,956	0,985
$p = 1/100$	0,904	0,964	0,987	0,855	0,946	0,980
$p = 1/1000$	0,903	0,963	0,987	0,853	0,945	0,980

Aceste rezultate ar putea fi folosite ca o limită inferioară în estimarea eficienței oricărei alte metode. Dacă  $m$  este numărul de puncte cerute, se poate scrie :

$$\text{Pentru } q = 1 : m \simeq 3 \frac{V}{r} - 3 \left( \frac{c}{a} \right)^k \quad (7.114a)$$

$$\text{Pentru } q = 3 : m \simeq 4 \frac{V}{v} - 4 \left( \frac{c}{a} \right)^k \quad (7.114b)$$

unde  $c$  este latura hipercubului egală cu  $\sqrt[k]{V}$  iar  $a$  este  $\sqrt[k]{v}$ .

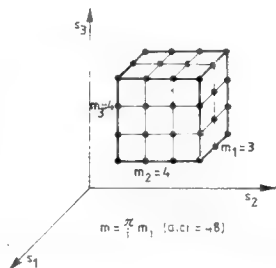
### 7.4.3. Căutarea completă

Metoda de căutare exhaustivă este opusul căutării aleatoare și constă în calcularea unui set de puncte egal distanțate în toate direcțiile din spațiu (fig. 7.16). Rețeaua care rezultă conține  $m$  puncte cu  $m = \prod_{i=1}^k m_i$ , atunci când dispunem de punctul  $m_i$  pe direcția  $i$  din spațiu. Celula elementară are un volum  $V/m$ , iar probabilitatea de a găsi un punct într-un volum  $v$  în jurul unui punct staționar este dată de :

$$P_1(m) = \min\left(1; \frac{mv}{V}\right). \quad (7.115)$$

Pentru a găsi punctul de interes cu o probabilitate de 95% este nevoie de calculul a numai  $m \approx 0.95 V/v$  puncte. Această metodă este de aceea de 3,16 ori mai eficientă decît căutarea aleatoare (care necesită

Fig. 7.16. — Căutarea completă într-un spațiu tridimensional de coordonate interne.



calcularea a 3  $V/v$  puncte); totuși ea devine rapid prohibitivă, atunci cînd dimensiunea ( $k$ ) a spațiului este mai mare de 3. Pentru localizarea a  $q$  puncte staționare simultan, formula (7.115) se înlocuiește cu :

$$P_q(m) = \left[ \min\left(1; \frac{mv}{V}\right) \right]^q. \quad (7.116)$$

La un nivel de 95%,  $m$  devine :

$$m = (0.95)^{1/q} V/v \quad (7.117)$$

Este de remarcat că :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} m = V/v. \quad (7.118)$$

Astfel, căutarea completă este întotdeauna mai eficientă decît cea aleatoare. Reținem de asemenea faptul că numărul de puncte cerut este aproximativ egal cu :

$$m \approx \frac{V}{v} = \left(\frac{c}{a}\right)^k \quad (7.119)$$



### 7.4.4. Programe experimentale evolutive

Să presupunem că vrem să minimizăm funcția  $f(s)$  (de exemplu:  $E(s)$  în ecuația (7.104) sau  $g(s)$  în ecuația (7.105) într-un spațiu  $k$ -dimensional. Anumite tehnici nu fac apel la modele matematice pentru a localiza punctul staționar de interes, dar pot fi controlate de un model de ordinul întâi sau doi: este vorba despre optimizarea simplicială sau de stratul uniform Doehlert.

#### 7.4.4.1. Căutarea prin succesiune de simplexuri [28]

Această metodă este o metodă generală de căutare pentru puncte de extrem, nelineare. Se alege începutul procesului de optimizare în punctul  $O$  de coordonată  $s_0$  și cu un pas de mărime  $\Delta$ . În jurul punctului  $O$  se construiește un simplex, folosind matricea adimensională  $X$  (vezi modelele experimentale de ordinul întâi, ec. (7.88)):

$$X = \{d(1), d(2), \dots, d(k+1)\} = \{d_i(j)\}$$

unde  $d(j)$  reprezintă un vector coloană conținând coordonatele punctului  $j$ . Coordonata  $i$  a virfului  $j$  este dată de:

$$s_i(j) = s_i(O) + \Delta_i d_i(j)$$

Ilustrarea acestei metode este prezentată în figura 7.17.

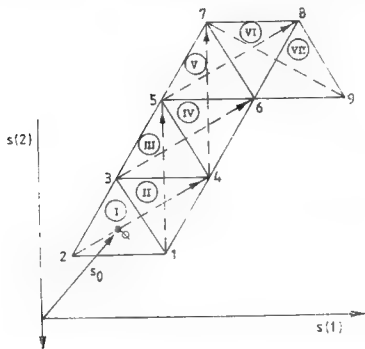


Fig. 7.17. — Evoluția simplexului pe o suprafață de răspuns bidimensională.

Recalculând un singur punct simplexul poate fi traslatat. Pentru a îmbunătăți răspunsul pe cât este posibil, se înlocuiește în  $X$  coloana care

conduce la valoarea cea mai proastă a lui  $f(S)$ . Dacă se notează această coloană cu  $w$ , noul punct  $n$  va avea coordonatele :

$$d_j(n) = \frac{1}{k} \cdot \frac{v}{\sum_{i \neq w} d_j(i)} - v d_j(w) \quad \forall j = 1 \text{ la } k \quad (7.120)$$

unde  $v = 1$ , pentru a menține mărimea simplexului,  $v > 1$  pentru a o mări și  $v < 1$  pentru a o reduce. În continuare  $d(n)$  este folosit în locul lui  $d(w)$  și viitoarea origine ( $s_0$ ) devine centrul noului simplex. Această operație evolutivă se numește reflexie (vezi fig. 7.17). Dacă răspunsul calculat la noul punct este mai prost decât cel din punctul  $w$ , el se menține, dar nu se ia în considerare pentru reflexia următoare. În final, căutarea se oprește cînd  $M$  simplexuri succesive au același vîrf;  $M$  se alege în general ca :

$$M = 1,65 \cdot k + 0,05 \cdot k^2. \quad (7.121)$$

Se observă ușor că numărul de puncte ( $m$ ) necesar pentru a parcurge întreg domeniul de cercetat ( $R$ ) este proporțional cu viteza  $c/a$  (unde  $c$  este mărimea domeniului de cercetat și  $a$  este distanța între două virfuri ale simplexului). După  $k$  reflexii, translația în spațiul  $k$ -dimensional este între  $a$  și  $a/\sqrt{2}$ . Pentru a cerceta o diagonală a lui  $R$  este necesară evaluarea numărului :

$$m = \left\lceil \left( \binom{k+1}{2} \frac{c}{a} - k + 1 \right) \right\rceil. \quad (7.122)$$

Comparativ cu căutarea aleatoare sau completă (în care  $m$  este proporțional cu  $(c/a)^k$ ; vezi ecuațiile (7.114)) această metodă este mult mai eficientă. Totuși pe o suprafață care nu este continuă, evoluția simplexului poate fi mult mai lentă.

Fiecare simplex este reprezentarea geometrică a unui model matematic de ordinul întâi și poate fi de aceea utilizat pentru a controla avansul căutării pe o suprafață de energie potențială. Astfel din calculul energiei totale putem urma norma gradientului prin estimare numerică în cursul procesului de optimizare; din derivatele analitice de ordinul întâi se poate trece numeric la o analiză de ordinul al doilea [18] și prezice punctul staționar pentru fiecare simplex (vezi paragraful 7.4.5 în legătură cu procesul de convergență pătratică). În acest caz munca necesară devine aproximativ proporțională cu  $k$ .

Metoda simplex a fost adaptată și pentru localizarea punctului de tranziție fără evaluarea gradientului [29]. Ideea de bază este de a exclude direcția de căutare după minimul energiei, care trebuie să corespundă căii de reacție; această condiție restrictivă poate fi utilizată pentru găsirea minimului pe alte direcții din spațiu, procedînd în felul următor : fiind date două puncte pe calea cu energie minimă (ele pot corespunde reactanților și produșilor) se poate găsi un nou punct situat aproximativ pe această cale prin minimizarea energiei pe o hipersferă centrată în cel



### 7.4.5. Procesul pătratic convergent

Se presupune că suprafața poate fi dezvoltată într-o serie Taylor într-un domeniu mic în jurul unui punct de coordonată  $s_0$ :

$$E(S) = E(s_0) + S'g(s_0) + \frac{1}{2} S'H(s_0)S + \dots \quad (7.124a)$$

unde  $S$  reprezintă diferența  $s - s_0$  și  $E(s_0)$ ,  $g(s_0)$  și  $H(s_0)$  sint energia totală, vectorul gradient și, respectiv, matricea de forță în punctul  $s_0$ . Se poate de asemenea scrie:

$$g(s) = \nabla E(s) = g(s_0) + H(s_0)S + \dots \quad (7.124b)$$

și

$$H(s) = \nabla \nabla' E(s) = H(s_0) + \dots \quad (7.124c)$$

La punctul staționar ( $\Sigma$ ) vectorul gradient va avea normă egală cu zero; atunci:

$$g(s_0) + H(s_0)\Sigma = 0 \quad (7.125)$$

Deoarece  $H$  este o matrice pătrată simetrică  $k \times k$ , ea poate fi inversată și:

$$\Sigma = -H(s_0)^{-1}g(s_0) \quad (7.126)$$

Atita timp cit aproximația de ordinul al doilea este valabilă,  $s_0 + \Sigma$  dă poziția exactă a punctului staționar de interes. În general, cind  $\Sigma$  rămîne în interiorul domeniului cercetat, se poate folosi un proces de interpolare cu rezultate acceptabile. Totuși, cind  $\Sigma$  crește și iese din domeniul experimental (sau domeniul de validitate) metoda ar trebui denumită extrapolare și nu este recomandabilă pentru distanțe mari de punctul central.

Dacă dispunem de informații suficiente, introducerea corecțiilor de ordinul al treilea determină o convergență mai rapidă. La expresia (7.124a), care se limitează la termeni de ordinul doi, se adaugă cei de ordinul al treilea

$$\frac{1}{6} S'R_3(S)S$$

unde  $R_3(S)$  reprezintă  $S^*T(s_0)$  și  $T$  este hipermatricea derivatelor de ordinul al treilea.

În orice punct avem:

$$g(s) = g(s_0) + [H(s_0) + \frac{1}{2} R_3(S)]S = 0 \quad (7.127a)$$

$$H(s) = H(s_0) + R_3(S) \quad (7.127b)$$

Definind :

$$\langle \mathbf{H}(s_0, s) \rangle = -\frac{1}{2} \cdot [\mathbf{H}(s_0) - \mathbf{H}(s)] \quad (7.128)$$

se poate scrie

$$\mathbf{g}(s) = \mathbf{g}(s_0) + \langle \mathbf{H}(s_0, s) \rangle \mathbf{S} \quad (7.129)$$

La un punct staționar vectorul gradient se anulează și :

$$\Sigma = -[\langle \mathbf{H}(s_0 | s_0 + \Sigma) \rangle]^{-1} \mathbf{g}(s_0) \quad (7.130)$$

care are formal aceeași formă cu cea găsită anterior (ec. (7.126)).

Eficiența unui astfel de proces depinde de metoda folosită pentru evaluarea derivatelor de ordinul întâi și al doilea. Pentru multe suprafețe de energie potențială, este de cele mai multe ori nevoie de evaluarea derivatelor numai de două sau de trei ori [31].

#### 7.4.6. Căutarea fără evaluarea derivatelor

Dacă nu dispunem de derivatele suprafeței de energie potențială, localizarea unui minim poate fi făcută prin metoda direcțiilor conjugate propusă de Powell [32]. Direcțiile  $u_i$  și  $u_j$  se spune că sunt conjugate dacă :

$$\mathbf{u}^T \mathbf{H} \mathbf{u}_j = 0 \text{ pentru } i \neq j \quad (7.131)$$

Se presupune că avem la dispoziție un set de  $k$  direcții conjugate și că se efectuează optimizarea după o direcție ( $u_i$ ). Plecând din punctul  $s(I)$  după  $k$  astfel de optimizări se găsește punctele  $s(F)$  :

$$\mathbf{s}_F = \mathbf{s}_I + \sum_{i=1}^k \lambda_i \mathbf{u}_i \quad (7.132)$$

unde  $\lambda_i$  este un scalar presupus a avea un extrem în direcția  $u_i$ . Energia totală corespunzătoare pentru o formă local patritică este, ținând seama de ecuațiile (7.131) și (7.132) :

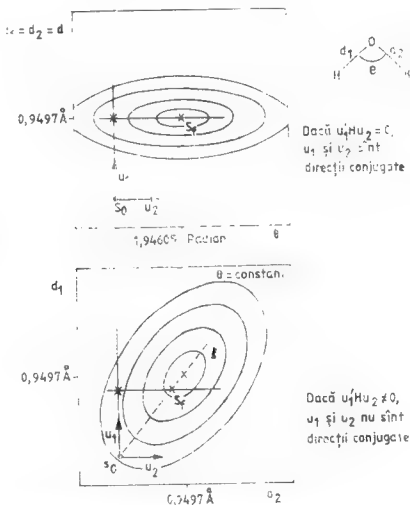
$$E(s_F) = E(s_I) + \sum_i \left[ \lambda_i \mathbf{u}_i^T \mathbf{g}(s_I) + \frac{1}{2} \lambda_i^T \mathbf{u}_i^T \mathbf{H}(s_I) \mathbf{u}_i \right] \quad (7.133)$$

Această expresie arată că cele mai bune valori  $\lambda_i$  depind numai de direcția  $u_i$ . În consecință, optimizarea după fiecare direcție în parte conduce la punctul staționar căutat pe o suprafață de răspuns patritică, ori de câte ori direcțiile sunt conjugate. Ca exemplu în figura 7.19 se prezintă două direcții de optimizare pentru molecula de apă.

Rămâne de rezolvat problema găsirii unui set de direcții conjugate. Pentru aceasta se face apel la trei tipuri de informații:

(a) După cum se observă din figura 7.19 (pentru cazul  $H_2O$ ) este bine ca orice set de coordonate interne să fie înlocuit prin coordonatele echivalente de simetrie, care sînt fie simetrice, fie antisimetrice în raport cu operațiile de simetrie ale sistemului. Astfel pentru molecula de  $H_2O$ , examinarea grupului  $C_{2v}$  conduce la trei coordonate:

$$\left. \begin{aligned} d_1 + d_2 \\ d_1 - d_2 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{simetrice în raport cu axa } C_{2v} \\ \text{antisimetrice în raport cu axa } C_{2v}. \end{array}$$



Utilizînd aceste variabile matricea  $H$  devine cvasidiagonală:

$$H = \begin{pmatrix} 1,0796 & & \\ 0,0 & 1,0360 & \\ 0,0 & 0,0547 & 0,1692 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 - d_2 \\ d_1 + d_2 \\ \theta \end{pmatrix}$$

(b) Ori de cite ori dispunem de matricea constantelor de forță din date experimentale, ea poate fi diagonalizată pentru a găsi un set de direcții conjugate, care trebuie să fie suficient de apropiate de rezultatele teoretice pentru a reprezenta o excelentă alegere (matricea  $\mathbf{H}$  poate fi construită și pe baza unor date tabelate). Se știe de asemenea din date experimentale că unii termeni de interacție sînt mici; este, de exemplu, cazul termenilor de cuplaj între vibrațiile de întindere și de deformare (vezi mai sus, structura lui  $\mathbf{H}$  în molecule de apă).

(c) După Powell [33], se poate demonstra că, dacă  $s(I)$  este un extrem pe direcția  $\mathbf{u}_k$  și dacă  $s(I)$  (ecuația (7.132)) este de asemenea un extrem pe aceeași direcție, atunci direcția  $\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_I$  este conjugată cu  $\mathbf{u}_k$  pe o suprafață patrată (din ecuațiile (7.124a și b). Utilizînd vectorul de deplasare internă  $\mathbf{S}$  (vezi ecuația (7.16)) se poate scrie:

$$E(s + \lambda \mathbf{u}_k) = E(s) + \lambda \mathbf{u}_k' \mathbf{g}(s) + \frac{1}{2} \lambda^2 \mathbf{u}_k' \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k \quad (7.134)$$

Pentru  $\mathbf{s} = \mathbf{s}_I$  punem condiția:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(s_I + \lambda \mathbf{u}_k) = 0 \quad \text{pentru } \lambda = 0$$

De aceea:

$$\mathbf{u}_k' [\mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0) (\mathbf{s}_I - \mathbf{s}_0)] + \lambda \mathbf{u}_k' \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k = 0$$

Similar, pentru  $\mathbf{s} = \mathbf{s}_F$  se pune condiția:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} E(s_F + \lambda \mathbf{u}_k) = 0 \quad \text{pentru } \lambda = 0$$

De aceea:

$$\mathbf{u}_k' [\mathbf{g}(s_0) + \mathbf{H}(s_0) (\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_0)] + \lambda \mathbf{u}_k' \mathbf{H}(s_0) \mathbf{u}_k = 0$$

și deci:

$$\mathbf{u}_k' \mathbf{H}(s_0) (\mathbf{s}_F - \mathbf{s}_I) = \mathbf{u}_k' \mathbf{H}(s_0) \boldsymbol{\xi} = 0 \quad (7.135)$$

Aceasta sugerează că această teoremă poate fi folosită pentru a introduce progresiv direcții conjugate după o direcție la un moment al căutării. Pentru a avea un proces patrat convergent este necesară condiția

$$m = k(3k + 2) + 1 \quad (7.136)$$

Pentru a obține informații în privința curbării suprafeței, trebuie utilizată o metodă care să permită calculul iterativ al matricei derivatelor de ordinul al doilea (vezi ec. (7.100)).

### 7.4.7. Compararea eficienței modelelor

Compararea exactă a diverselor procese de optimizare nu este ușoară. Totuși, în figura 7.20 se încearcă acest lucru. Diagrama arată că metodele mai sofisticate sînt mai eficiente. Derivatele analitice sînt în general mai economice [34] atîta timp cît programarea lor rămîne eficientă. Trebuie de asemenea reamintit că programarea experimentului ne permite să obținem o dezvoltare polinomială cu unul sau două ordine de mărime (cel puțin) mai bună decît derivata de ordinul maxim disponibilă. Acest procedeu poate fi utilizat pentru calculul efectului anarmonic datorat ordinelor al treilea și al patrulea [11, 35].

Înainte de a încheia acest paragraf, trebuie menționat că s-au dezvoltat cîteva metode, nu foarte diferite de cele explicate mai sus, pentru localizarea stării de tranziție. Detalii pot fi găsite în articolul original [36].

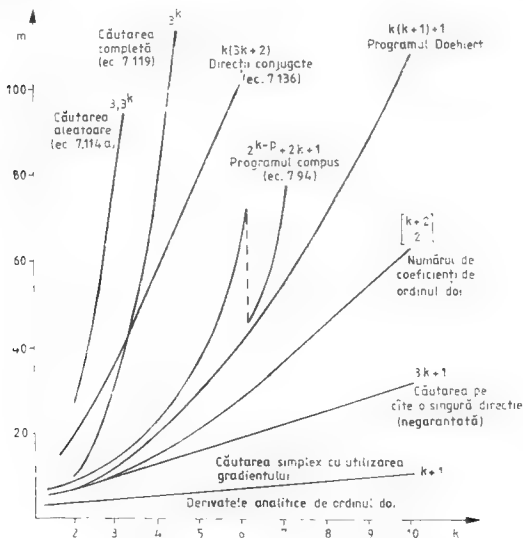


Fig. 7.20 — Compararea diferitelor metode de optimizare ( $m$  — numărul de puncte,  $k$  = dimensiunea spațiului).



## B. Mișcarea poliatomică moleculară pentru sisteme stabile

### 7.5. Tratarea elastică a vibratorului poliatomic pur armonie

#### 7.5.1. Ecuațiile diferențiale pentru mișcarea nucleelor

Se va utiliza întâi aproximația clasică pentru a descrie mișcarea de vibrație a nucleelor într-o moleculă poliatomică. Se presupune că nucleele se deplasează pe o hipersuprafață de energie potențială, care poate fi construită utilizând aproximația Born-Oppenheimer. Mecanica clasică arată că, în absența unui cimp de forțe, deplasările nucleelor se obțin prin rezolvarea ecuațiilor Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{s}_p} + \frac{\partial V}{\partial s_p} = 0 \quad \forall p | 1 \leq p \leq m, \quad (7.137)$$

unde  $T$  este energia cinetică de vibrație,  $V$  reprezintă energia potențială iar  $s_p$  și  $\dot{s}_p$  sînt, respectiv, coordonata internă  $p$  și viteza asociată ei.

Acesta este un set de  $m$  ecuații diferențiale; pentru molecule ne-linare  $m$  este egal cu  $3N-6$ , 6 fiind cele 3 grade de libertate de translație și de rotație, iar  $N$  — numărul de atomi. Pentru molecule liniare  $m$  este egal cu  $3N-5$ , deoarece un grad de libertate de rotație se pierde. (Componenta momentului de inerție corespunzător axei moleculei este zero, și deci și energia de rotație corespunzătoare; pe de altă parte, pentru fiecare unghi intern, există două moduri de a deforma molecula, care corespund la două deformări în două plane perpendiculare).

Coordonatele interne  $s_p$  pot fi, de exemplu, lungimile legăturilor și unghiurile moleculei. Astfel, pentru molecula de apă se pot alege  $d_1$ ,  $d_2$  și  $\theta$  :



Uneori este convenabil să se multiplice variabilele unghiulare printr-o constantă cu dimensiune de lungime și de aceea se va utiliza  $d_e \theta$  în loc de  $\theta$ , unde  $d_e$  poate fi luat ca lungimea de echilibru a legăturii. Dacă se reprezintă coordonatele interne printr-un vector coloană  $s$  sau  $s_e$  pentru poziția de echilibru și dacă se notează cu  $S$  vectorul deplasărilor interne, se obține :

$$S = s - s_e \quad (7.138)$$

și, pentru molecula de apă, se poate scrie :

$$S = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_c \theta \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} d_c \\ d_c \\ d_c \theta_c \end{pmatrix} - d_c \begin{pmatrix} d_1 d_c - 1 \\ d_2 d_c - 1 \\ \theta - \theta_c \end{pmatrix}$$

### 7.5.2. Expresia energiei cinetice

Energia cinetică  $T$  este dificil de scris în funcție de coordonatele interne. De fapt se cunoaște expresia ei în coordonate carteziene. Dacă  $\mathbf{R}$  este un vector coloană de  $3N$  componente, corespunzătoare coordonatelor carteziene  $x, y, z$  ale celor  $N$  atomi care formează molecula, și dacă  $\mathbf{R}_c$  este același vector dar corespunzător structurii de echilibru, atunci vectorul deplasare în raport cu poziția de echilibru,  $\xi$ , va fi, în coordonate carteziene :

$$\xi = \mathbf{R} - \mathbf{R}_c \quad (7.139)$$

De aceea, pentru apă :

$$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = \begin{pmatrix} x(\text{H}_1) - x_c(\text{H}_1) \\ y(\text{H}_1) - y_c(\text{H}_1) \\ z(\text{H}_1) - z_c(\text{H}_1) \\ x(\text{H}_2) - x_c(\text{H}_2) \\ y(\text{H}_2) - y_c(\text{H}_2) \\ z(\text{H}_2) - z_c(\text{H}_2) \\ x(\text{O}_3) - x_c(\text{O}_3) \\ y(\text{O}_3) - y_c(\text{O}_3) \\ z(\text{O}_3) - z_c(\text{O}_3) \end{pmatrix}$$

Deoarece energia cinetică este :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} m_i \left( \frac{d\xi_i}{dt} \right)^2 \quad (7.140a)$$

în notație matriceală :

$$2T = \dot{\xi}' \cdot \mathbf{M} \cdot \dot{\xi}, \quad (7.140b)$$

unde  $\dot{\xi}$  este vectorul coloană al vitezelor carteziene ( $d\xi/dt$ ) și  $\mathbf{M}$  este matricea pătrată diagonală a maselor,  $3N \times 3N$  fiecare atom fiind presupus cu masă uniformă. În tabelul 7.3 se dau masele izotopice ale citorva atomi uzuali.

Se poate folosi și un alt sistem de coordonate  $\mathbf{q}$ , definit ca :

$$\mathbf{q} = \mathbf{M}^{1/2} \cdot \xi \quad (7.141)$$

și o coordonată carteziană de deplasare ponderată după masă. Atunci expresia energiei cinetice devine

$$2T = \dot{\mathbf{q}}' \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad (7.142)$$

Este nevoie de o transformare liniară între coordonatele interne și deplasările carteziane :

$$\mathbf{S} = \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\xi} \quad (7.143)$$

sau, inversul ei :

$$\boldsymbol{\xi} = \mathbf{B}^{-1} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (7.144)$$

Tabelul 7.3  
Masele izotopilor [37]

Atom	Masa	Abundența naturală (%)
H <sup>1</sup>	1,007825	99,985
H <sup>2</sup>	2,01410	0,015
C <sup>12</sup>	12,00000	98,890
C <sup>13</sup>	13,00335	1,110
N <sup>14</sup>	14,00307	99,630
N <sup>15</sup>	15,00011	0,370
O <sup>16</sup>	15,99491	99,759
O <sup>17</sup>	16,99914	0,037
O <sup>18</sup>	17,99916	0,204
F <sup>19</sup>	18,99840	100,000

Astfel de expresii sînt întotdeauna valabile cît timp deplasarea este infinitesimală, deși, de obicei, ele nu sînt nici liniare, nici ortogonale. Este de remarcă că matricele  $\mathbf{B}$  și  $\mathbf{A}$  au dimensiunile  $(m, 3N)$  și  $(3N, m)$ , respectiv. De aceea ele nu sînt pur și simplu una inversa celeilalte, ci cel puțin

$$\mathbf{B} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{E}, \quad (7.145)$$

unde  $\mathbf{E}$  reprezintă matricea unitate într-un spațiu  $m$ -dimensional. Din ecuațiile (7.140) și (7.144) se găsește :

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{A}' \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{A} \cdot \dot{\mathbf{S}} \quad (7.146)$$

Introducînd matricea  $\mathbf{G}$  a lui Wilson se obține [38] :

$$\mathbf{G} = \mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' \quad (7.147)$$

unde  $\boldsymbol{\mu}$  este  $\mathbf{M}^{-1}$ . Atunci :

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}}, \quad (7.148)$$

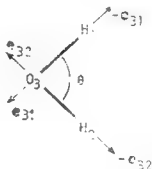
unde  $\mathbf{G}$  este o matrice simetrică  $m \times m$  care permite determinarea matricei  $\mathbf{A}$ , utilizînd formula Crawford-Fletcher [39].

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \quad (7.149)$$

Matricea  $\mathbf{B}$  poate fi obținută utilizînd un set de  $m$  vectori unitate per atom, distribuiți corespunzător. Detalii pot fi găsite în altă parte [40], întrucît depășesc cadrul acestei cărți.

Pentru molecula de apă, structura acestei matrice va fi :

$$B = \begin{pmatrix} e_{31} & 0 & -e_{31} \\ 0 & e_{32} & -e_{32} \\ e_{31} - e_{32} & e_{32} - e_{31} & (e_{31} + e_{32}) \left( \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right) \end{pmatrix}$$



unde  $e_{31}$  și  $e_{32}$  sunt vectori unitate în lungul lui  $OH_1$  și, respectiv,  $OH_2$ .  
*Numeric se găsește pentru molecula de apă:*

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0,563 & 0,827 & 0 & 0,000 & 0,000 & 0 & -0,563 & -0,827 \\ 0 & 0,000 & 0,000 & 0 & 0,563 & -0,827 & 0 & -0,563 & 0,827 \\ 0 & -0,827 & 0,563 & 0 & -0,827 & -0,563 & 0 & 1,653 & 0,000 \end{pmatrix}$$

### 7.5.3. Expresia energiei potențiale

Pentru a obține cea mai simplă soluție posibilă, se dezvoltă energia potențială ( $V$ ) într-o serie Taylor limitată la termeni de ordinul al doilea în raport cu deplasările interne :

$$V(S) = V_e + (\nabla V)_e S + \frac{1}{2} S' (\nabla \nabla' V)_e S$$

unde  $\nabla$  reprezintă operatorul gradient. Deoarece originea utilizată pentru a defini sistemul de coordonate este o structură de echilibru (sau, mai general, un punct staționar), avem

$$(\nabla V)_e = g_e = 0.$$

Dacă se alege valoarea corespunzătoare structurii de echilibru ca zero al energiei potențiale, atunci :

$$V_e = 0,$$

și  $V(S)$  capătă o formă simplă :

$$\begin{aligned} V(S) &= \frac{1}{2} S' (\nabla \nabla' V)_e S \\ &= \frac{1}{2} S' H S \end{aligned} \quad (7.150)$$

unde  $\mathbf{H}$  este matricea derivatelor de ordinul al doilea al potențialului, în funcție de coordonatele de deplasare internă\* :

$$H_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} \right).$$

Această aproximare a formei suprafeței de energie potențială în jurul poziției de echilibru este foarte eficientă în calculul modurilor normale de vibrație ale sistemelor poliatomice [41].

În funcție de deplasările carteziane, energia potențială devine:

$$2V = \xi' \mathbf{B}' \mathbf{H} \mathbf{B} \xi = \xi' \mathbf{F}_\xi \xi, \quad (7.151)$$

unde  $\mathbf{F}$  este matricea constantelor de forță corespunzătoare, corelată cu  $\mathbf{H}$  prin:

$$\mathbf{F}_\xi = \mathbf{B}' \mathbf{H} \mathbf{B}. \quad (7.152)$$

Utilizând o deplasare carteziană ponderată după masă, se poate obține setul de expresii echivalente:

$$\mathbf{S} = \mathbf{B}_q \cdot \mathbf{q} \quad \text{și} \quad \mathbf{q} = \mathbf{A}_q \cdot \mathbf{S} \quad (7.153)$$

cu

$$\mathbf{B}_q = \mathbf{B} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \quad \text{și} \quad \mathbf{A}_q = \mathbf{M}^{1/2} \cdot \mathbf{A}. \quad (7.154)$$

Atunci, pentru energia cinetică:

$$2T = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{A}_q' \cdot \mathbf{A}_q \cdot \dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{S}}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \dot{\mathbf{S}}$$

cu

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}_q' \cdot \mathbf{B}_q' \quad (7.155a)$$

și

$$\mathbf{A}_q = \mathbf{B}_q' \mathbf{G}^{-1} \quad (7.155b)$$

Pentru energia potențială:

$$2V = \mathbf{q}' \cdot \mathbf{B}_q' \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}_q \cdot \mathbf{q} = \mathbf{q}' \mathbf{F}_q \mathbf{q} \quad (7.156)$$

unde:

$$\mathbf{F}_q = \mathbf{B}_q' \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}_q = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{F}_\xi \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \quad (7.157)$$

---

\*. Componentele  $H_{ij}$  sint exprimate în general în milidyne per angström de către spectroscopisti, iar în calculele teoretice se utilizează sistemul de unități atomice. Cele două sisteme sint corelate prin relațiile:

$$\begin{aligned} 1 \text{ u.a. pentru energie} &= \frac{m_e c^4}{(4\pi\epsilon_0 \hbar)^2} = 4,359425081 \times 10^{-18} \text{ J} \\ &= 4,359425081 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA} \end{aligned}$$

și

$$1 \text{ u.a. pentru distanță} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = 0,5291671742 \text{ \AA}$$

De aceea:

$$1 \text{ u.a. pentru constantă de forță} = 15,3683012 \text{ mdyn/\AA}^{-1}.$$

## 7.5.4. Modurile normale de vibrație

Ecuatiile Lagrange (7.137) pot fi reserise introducind expresiile lui  $\mathbf{S}$  (7.138),  $\mathbf{T}$  (7.148) și  $\mathbf{V}$  (7.150):

$$\mathbf{G}^{-1} \cdot \ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} = 0$$

sau, multiplicând la stînga cu  $\mathbf{G}$ :

$$\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{G} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} = 0 \quad (7.158)$$

Pentru a obține ecuații diferențiale necuplate, trebuie găsite coordonatele care diagonalizează matricea  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{H}$ . Se numesc normale acele coordonate  $\mathbf{Q}$  atribuite fiecărui mod de vibrație și corelate cu  $\mathbf{S}$  prin relația:

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{Q} \quad (7.159)$$

Deoarece matricea  $\mathbf{L}$  trebuie să fie independentă de timp:

$$\mathbf{L}\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{GHLQ} = 0$$

sau dacă  $\mathbf{L}^{-1}$  ( $= \mathbf{K}$ ) este astfel încît  $\mathbf{L}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E}$ :

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{GH} \cdot \mathbf{LQ} = 0 \quad (7.160)$$

Matricea  $\mathbf{L}$  căutată este aceea care diagonalizează  $\mathbf{GH}$ . Dacă:

$$\mathbf{L}^{-1} \mathbf{GHL} = \mathbf{A} \quad (7.161)$$

este o matrice diagonală patrată, atunci:

$$\ddot{\mathbf{Q}} + \mathbf{AQ} = 0 \quad (7.162)$$

sau:

$$(\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i) = 0 \quad \forall i: 1 \leq i \leq m$$

unde  $\lambda_i$  reprezintă termenul diagonal  $i$  al matricei  $\mathbf{A}$ .

Soluțiile acestor ecuații diferențiale de ordinul al doilea (6.161) sînt de forma:

$$Q_i = a_i \cos(\omega_i t + \varphi_i) \quad (7.163)$$

unde  $a_i$ ,  $\omega_i$  și  $\varphi_i$  sînt amplitudinea, viteza unghiulară ( $\omega_i = 2\pi\nu_i$ ) și respectiv faza mișcării de vibrație. Deoarece  $\ddot{Q}_i = -\omega_i^2 Q_i$  reiese că  $\lambda_i$  reprezintă patratul lui  $\omega_i$ . Frecvențele de vibrație sînt date de expresia:

$$\nu_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i}$$

care este reală, atîta timp cît  $\lambda_i$  este pozitiv. Dacă  $\mathbf{G}$  se exprimă în moli per gram și  $\mathbf{H}$  în milidyne per angström se găsește

$$\nu_i = 3.905796227 \times 10^{13} \sqrt{\lambda_i} \text{ Hz.}$$

sau :

$$\tilde{\nu}_i = 1.302,833159 \sqrt{\lambda_i} \text{ cm}^{-1},$$

unde  $\nu$  este frecvența de vibrație a nucleelor, iar  $\tilde{\nu}$  — numărul de undă.

Matricea  $\mathbf{L}$  păstrează un grad de libertate utilizat pentru normalizarea matricei (ceea ce nu modifică valorile  $\lambda_i$ ). Se pune condiția :

$$\mathbf{L}'\mathbf{G}^{-1}\mathbf{L} = \mathbf{E} \quad (7.165)$$

Ca urmare :

$$\mathbf{L}\mathbf{L}' = \mathbf{G} \quad \text{și} \quad \mathbf{K}'\mathbf{K} = \mathbf{G}^{-1} \quad (7.166)$$

În final :

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}'\mathbf{G}^{-1} \quad (7.167)$$

Înmulțind (7.161) cu (7.165) se găsește :

$$\mathbf{L}'\mathbf{H}\mathbf{L} = \mathbf{A}. \quad (7.168)$$

Este de remarcat că  $\mathbf{L}'$  nu este transformarea unitară care diagonalizează  $\mathbf{H}$ ; de fapt  $\mathbf{L}' \neq \mathbf{K}$ . Pentru ușurință  $\mathbf{L}$  are aceleași unități cu  $\mathbf{G}^{1/2}$ .

Energiile cinetice și potențială pot fi acum scrise în funcție de coordonatele normale ca :

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}'\mathbf{E}\dot{\mathbf{Q}}, \quad (7.169a)$$

$$2V = \mathbf{Q}'\mathbf{A}\mathbf{Q} \quad (7.169b)$$

Transformarea inversă între  $\mathbf{Q}$  și  $\mathbf{S}$  este :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{S} \quad (7.170)$$

Fiecare linie a lui  $\mathbf{K}$  definește mișcarea nucleelor în lungul coordonatei corespunzătoare normale în funcție de variabile interne. În tabelul 7.4 se redă dimensiunea care trebuie asociată (atribuită) fiecărui vector sau matrice.

Tabelul 7.4

Dimensiunile vectorilor și matricelor  
( $L$  — lungime,  $M$  — masă,  
 $T$  — timp)

Vector sau matrice	Dimensiune
$\mathbf{S}, \xi$	$L$
$\mathbf{M}$	$M$
$\mathbf{H}$	$MT^{-2}$
$\mathbf{G}$	$M^{-1}$
$\mathbf{G}\mathbf{H}, \mathbf{A}$	$T^{-2}$
$\mathbf{L}$	$M^{-1/2}$
$\mathbf{Q}, q$	$M^{-1/2}L$
$\mathbf{B}$	$-$

Aceeași deducere poate fi făcută din sistemul de coordonate ponderat după mase, unde :

$$2T = \dot{\mathbf{q}}' \dot{\mathbf{q}}$$

$$2V = \mathbf{q}' \mathbf{F}_q \mathbf{q}$$

Aceasta conduce la următorul set de ecuații de mișcare :

$$\ddot{\mathbf{q}} + \mathbf{F}_q \mathbf{q} = \mathbf{0} \quad (7.171)$$

Prin diagonalizarea lui  $\mathbf{F}_q$  se poate decupla setul de  $3N$  ecuații diferențiale de ordinul al doilea, deoarece potențialul are contribuție nulă pentru cele trei translații ale moleculei în ansamblu și trei sau două grade de libertate de rotație (trei pentru molecule neliniare și două pentru liniare),  $\mathbf{F}_q$  are 6 sau 5 valori proprii nule.

Astfel se găsește :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{I}' \\ \mathbf{I}'_{rt} \end{pmatrix} \mathbf{F}_q (\mathbf{II}_{rt}) = \begin{pmatrix} \Lambda & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad (7.172)$$

Condițiile de ortonormare conduc la relațiile :

$$\left. \begin{aligned} \text{din } \begin{pmatrix} \mathbf{I}' \\ \mathbf{I}'_{rt} \end{pmatrix} (\mathbf{II}_{rt}) = \mathbf{E} \\ \text{și } (\mathbf{II}_{rt}) \begin{pmatrix} \mathbf{I}' \\ \mathbf{I}'_{rt} \end{pmatrix} = \mathbf{E} \end{aligned} \right\} \text{ se obține că } \begin{cases} \mathbf{I}' \mathbf{I} = \mathbf{E} \\ \mathbf{I}'_{rt} \mathbf{I} = \mathbf{0} \\ \mathbf{I}'_{rt} \mathbf{I}_{rt} = \mathbf{E} \\ \mathbf{II}' + \mathbf{I}_{rt} \mathbf{I}'_{rt} = \mathbf{E} \end{cases} \quad (7.173)$$

În timp ce coordonatele normale sînt definite acum prin :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{I}' \mathbf{q} \quad (7.174a)$$

sau prin ecuația inversă :

$$\mathbf{q} = \mathbf{I} \mathbf{Q} \quad (7.174b)$$

Legătura între această ultimă expresie a lui  $\mathbf{Q}$  și precedentă, în funcție de deplasările interne (7.159), poate fi obținută din următoarele ecuații :

$$\mathbf{I} = \mathbf{M}'^2 \mathbf{A} \mathbf{L} = \mathbf{A}_q \mathbf{L} = \mu^{1/2} \mathbf{B}' \mathbf{K}' = \mathbf{B}'_q \mathbf{K}' \quad (7.175a)$$

$$\mathbf{I}' = \mathbf{K} \mathbf{B} \mu^{1/2} = \mathbf{K} \mathbf{B}_q = \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{M}'^{1/2} = \mathbf{L}' \mathbf{A}'_q \quad (7.175b)$$

Din ele se găsesc expresii concenabile pentru matricea produsului simetric  $\mathbf{II}'$  :

$$\mathbf{II}' = \mathbf{M}'^2 \mathbf{A} \mathbf{B} \mu^{1/2} = \mathbf{A}_q \mathbf{B}_q \quad (7.176a)$$

sau :

$$\mathbf{II}' = \mathbf{M}'^{1/2} \mathbf{A} \mathbf{G} \mathbf{A}' \mathbf{M}'^{1/2} = \mathbf{A}_q \mathbf{G} \mathbf{A}'_q \quad (7.176b)$$

Urmează că produsul  $\mathbf{AB}$  are forma :

$$\mathbf{AB} = \mathbf{A} \mathbf{G} \mathbf{A}' \mathbf{M} \quad (7.177)$$

Matricea  $\mathbf{A}$  care a fost definită ca inversa la dreapta a lui  $\mathbf{B}$  ( $\mathbf{B} \mathbf{A} = \mathbf{E}$ ) nu mai poate fi considerată și ca inversa la stînga. În final, se obține, pentru produsul  $\mathbf{I}_{rt} \mathbf{I}'_{rt}$  :

$$\mathbf{I}_{rt} \mathbf{I}'_{rt} = \mathbf{E} - \mathbf{II}' = \mathbf{E} - \mathbf{M}'^2 \mathbf{A} \mathbf{B} \mu^{1/2} = \mathbf{E} - \mathbf{M}'^2 \mathbf{A} \mathbf{G} \mathbf{A}' \mathbf{M}'^{1/2} \quad (7.178)$$



### 7.5.5. Metoda diagonalizării

Dacă  $\mathbf{G}$  și  $\mathbf{H}$  sînt două matrice simetrice, produsul  $\mathbf{GH}$  este, în general, nesimetric. De aceea metodele clasice de diagonalizare (Jacobi, Givens-Householder etc.) nu pot fi utilizate dacă nu se găsește o transformare similară. Pentru a găsi aceasta, se demonstrează întii că  $\mathbf{G}$  este o matrice pozitiv definită. Dacă  $\mathbf{U}$  este o matrice unitară care diagonalizează matricea simetrică  $\mathbf{G}$ , atunci

$$\mathbf{U}' \cdot \mathbf{G} \cdot \mathbf{U} = \gamma \quad (7.179)$$

$$\mathbf{U}' = \mathbf{U}^{-1} \quad \text{și} \quad \mathbf{U}'\mathbf{U} = \mathbf{E}$$

$\mathbf{U}$  diagonalizează de asemenea pe  $\mathbf{G}^{-1}$ :

$$\mathbf{U}' \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \mathbf{U} = \gamma^{-1} \quad (7.180)$$

Se definește un nou sistem de coordonate  $\mathbf{v}$  astfel încît :

$$\mathbf{v} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \quad (7.181)$$

Energia cinetică (7.148) ia atunci forma diagonală :

$$2T = \dot{\mathbf{S}}'\mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{v}}'\mathbf{U}'\mathbf{G}^{-1}\mathbf{U}\dot{\mathbf{v}} = \dot{\mathbf{v}}'\gamma^{-1}\dot{\mathbf{v}} \quad (7.182)$$

sau :

$$2T = \sum_i \gamma_i^{-1} \dot{\phi}_i^2$$

Pentru toate vitezele diferite de zero,  $T$  trebuie să fie strict pozitiv ; astfel, toate valorile  $\gamma_i$  trebuie să fie de asemenea pozitive. În acest caz, diagonalizarea lui  $\mathbf{GH}$  poate fi făcută prin alegerea unei matrice de transformare similară :

$$\mathbf{W} = \mathbf{G}^{1/2}. \quad (7.183)$$

Atunci, din (7.179) și (7.180) se obține :

$$\mathbf{W} = \mathbf{U}\gamma^{1/2} \quad \text{și} \quad \mathbf{W}^{-1} = \gamma^{-1/2}\mathbf{U}' \quad (7.184)$$

Înmulțind  $\mathbf{GH}$  la stînga cu  $\mathbf{W}^{-1}$  și la dreapta cu  $\mathbf{W}$  se obține :

$$\mathbf{W}^{-1}(\mathbf{GH})\mathbf{W} = \mathbf{G}^{1/2}\mathbf{H}\mathbf{G}^{1/2} \quad (7.185)$$

Avem acum o matrice simetrică ce se diagonalizează ușor printr-o transformare  $\mathbf{Y}$  astfel ca

$$\mathbf{Y}^{-1}\mathbf{W}^{-1}(\mathbf{GH})\mathbf{W}\mathbf{Y} = \mathbf{A} \quad (7.186)$$

Această expresie arată că, dacă  $\mathbf{A}$  sînt valorile proprii așteptate ale lui  $\mathbf{GH}$ , atunci  $\mathbf{WY}$  sînt vectorii proprii corespunzători :

$$\mathbf{L} = \mathbf{WY} \quad \text{sau} \quad \mathbf{L}^{-1} = \mathbf{K} = \mathbf{Y}'\mathbf{W}^{-1} \quad (7.187)$$

Normalizarea lui  $\mathbf{L}$  se realizează ușor prin (vezi ecuația (7.166)) :

$$\mathbf{LL}' = \mathbf{WYY}'\mathbf{W}' = \mathbf{WW}' = \mathbf{G}$$

unde :

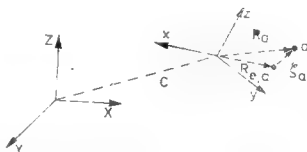
$$\mathbf{Y}' = \mathbf{Y}^{-1}$$

## 7.6. Tratarea clasică a mișcării de rotație-vibrație a moleculelor

### 7.6.1. Partiția energiei cinetice [42]

Pentru a exprima clasic energia cinetică totală vom alege două sisteme de coordonate carteziene. Primul este sistemul fix în spațiu  $X, Y, Z$ ; cel de-al doilea este sistemul  $x, y, z$ , cu originea în centrul de masă al moleculei și care se rotește odată cu ea (fig. 7.21).

Fig. 7.21. — Poziția sistemelor de coordonate și a vectorilor unui atom „a”.



Poziția unui atom a la un moment dat este dată de următorii vectori :  
 $\mathbf{c}$  : Vectorul de poziție al centrului de masă în sistemul fix de coordonate, cu componentele  $c_x, c_y$  și  $c_z$ .

$\theta$  : Unghiurile euleriene ( $\theta, \varphi, \chi$ ) care definesc orientarea instantanee a sistemului mobil în raport cu cel fix în spațiu (vezi fig. 7.22). Viteza unghiulară asociată este caracterizată prin vectorul  $\omega$  de componente  $\omega_x, \omega_y$  și  $\omega_z$ .

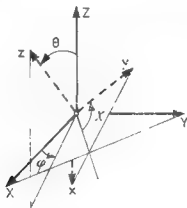


Fig. 7.22. — Definirea unghiurilor euleriene.

$\mathbf{R}_a$  : Vectorul de poziție al atomului în sistemul mobil, de componente  $R_{a,x}, R_{a,y}$  și  $R_{a,z}$ . Toți vectorii  $\mathbf{R}_a$  pot fi reprezentați printr-un singur vector  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_a, \forall a = 1, N\}$ .

Se introduce de asemenea vectorul deplasare  $\xi$  (în sistemul atașat moleculei) în raport cu o configurație atomică de referință, definită prin vectorul de poziție  $\mathbf{R}_e$  (de obicei, vectorul structurii de echilibru  $\mathbf{R}_e$ ) :

$$\mathbf{R}_e = \mathbf{R} + \xi$$

Se presupune în plus că orice deplasare ( $\xi_a$ ) în raport cu sistemul de coordonate mobil este supusă condițiilor lui Eckart.

Condițiile Eckart trebuie să definească sistemul de coordonate care se rotește în mod complet. Condiția ca originea sistemului mobil ( $x, y, z$ ) să fie în centrul de masă al moleculei conduce la ecuațiile :

$$\sum_a m_a x_a = \sum_a m_a y_a = \sum_a m_a z_a$$

sau :

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a = \mathbf{0} \quad (7.188)$$

Derivînd în raport cu timpul se obține :

$$\begin{aligned} \sum_a m_a \dot{\mathbf{R}}_a - \sum_a m_a \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \ddot{\xi}_a &= \boldsymbol{\omega} \times \sum_a m_a \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \dot{\xi}_a = \\ &= \sum_a m_a \dot{\xi}_a = \mathbf{0} \end{aligned} \quad (7.189)$$

Ultimele trei condiții sînt astfel alese încît axele să se rotească odată cu molecula ; acestea sînt :

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \mathbf{R}_a = \mathbf{0}. \quad (7.190)$$

Prin derivare în raport cu timpul se ajunge la :

$$\begin{aligned} \sum_a m_a \dot{\mathbf{R}}_a^e \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\mathbf{R}}_a &= \mathbf{0} \\ \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a^e) \times \mathbf{R}_a + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\xi}_a &= \mathbf{0} \\ \boldsymbol{\omega} \times \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \dot{\xi}_a) &= \mathbf{0} \end{aligned} \quad (7.191)$$

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a^e \times \dot{\xi}_a = \mathbf{0}$$

Scopul nostru este de a scrie energia cinetică totală (nu numai de vibrație) prin introducerea coordonatelor normale definite anterior (7.170) și (7.143) :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{KS} - \mathbf{KB}\xi$$

Vectorul vitezei totale a atomului poate fi exprimat prin suma :

$$\mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a + \dot{\xi}_a \quad (7.192)$$

Atunci energia cinetică devine :

$$2T = \sum_a m_a \mathbf{V}_a \cdot \mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \sum_a m_a + \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \dot{\xi}_a \cdot \dot{\xi}_a + \quad (7.193a)$$

$$+ 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) : 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\xi}_a + 2 \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot \dot{\xi}_a \quad (7.193b)$$

Reamintind proprietatea vectorială :

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \mathbf{c}$$

se găsește :

$$2T = \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} \sum_a m_a + \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) + \sum_a m_a \dot{\xi}_a \cdot \dot{\xi}_a + \\ + 2(\dot{\mathbf{c}} \times \boldsymbol{\omega}) \cdot \sum_a m_a \mathbf{R}_a + 2\dot{\mathbf{c}} \cdot (\sum_a m_a \dot{\xi}_a) + 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a (\mathbf{R}_a \times \dot{\xi}_a) \quad (7.194)$$

Deoarece prin condițiile Eckart (7.188) - (7.190) :

$$\sum_a m_a \mathbf{R}_a = \sum_a m_a \dot{\xi}_a = \sum_a m_a (\mathbf{R}_a^e \times \dot{\xi}_a) = 0$$

termenii al patrulea și al cincilea se anulează iar al șaselea poate fi simplificat. Rămân numai primii trei termeni, care corespund respectiv energiilor de translație, rotație și vibrație ; ultimul termen, care este termenul de cuplaj rotație-vibrație, este denumit și termen Coriolis. Se poate aplica următoarea partiție a energiei cinetice totale :

Pentru contribuția translației :

$$2T_t = \sum_a m_a (\dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}}). \quad (7.195a)$$

Pentru contribuția rotației :

$$2T_r = \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a). \quad (7.195b)$$

Pentru contribuția vibrației :

$$2T_v = \sum_a m_a \dot{\xi}_a \cdot \dot{\xi}_a. \quad (7.195c)$$

Pentru contribuția Coriolis :

$$T_c = \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a (\dot{\xi}_a \times \xi_a). \quad (7.195d)$$

Pentru energia cinetică totală :

$$T = T_t + T_r + T_v + T_e \quad (7.195e)$$

Se va dezvolta acum fiecare contribuție la energia cinetică totală în raport cu coordonatele normale și se va introduce notația matriceală.

### 7.6.2. Energia de translație a centrului de masă ( $T_t$ )

Definind o matrice diagonală  $3 \times 3$ ,  $\mathbf{m}$  cu :

$$(m_{hh}) = \sum_a m_a \quad \forall h = 1, 3 \quad \text{sau} \quad h = x, y, z$$

energia asociată cu translația întregului sistem are forma :

$$2T_t = \dot{\mathbf{c}}' \cdot \mathbf{m} \cdot \dot{\mathbf{c}} \quad (7.196)$$

### 7.6.3. Energia cinetică de rotație ( $T_r$ )

Pentru a exprima produsul vectorial în funcție de matrice, se introduc trei matrice parțiale  $\mathbf{I}_a^x$ ,  $\mathbf{I}_a^y$  și  $\mathbf{I}_a^z$  (matricele în notația Levi-Civita) pentru fiecare atom :

$$\mathbf{I}_a^x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{I}_a^y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{I}_a^z = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.197)$$

și trei matrice evasidiagonale :  $\mathbf{I}^x$ ,  $\mathbf{I}^y$  și  $\mathbf{I}^z$  (matrice patrute  $3N \times 3N$ ) în care fiecare bloc reprezintă matricele parțiale :

$$\mathbf{I}^x, \mathbf{I}^y \text{ și } \mathbf{I}^z$$

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \mathbf{I}_1^x & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & \mathbf{I}_N^x & \\ 0 & & & \ddots & \\ & & & & \mathbf{I}_1^y & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & \mathbf{I}_N^y & \\ 0 & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & \mathbf{I}_1^z & \\ & & & & & & & & & \ddots & \\ & & & & & & & & & & \mathbf{I}_N^z \end{pmatrix} \quad (7.198)$$

Dacă în locul componentelor  $x, y, z$  se introduc componentele  $f, g$  sau  $h$ , energia de rotație devine :

$$2T_r = \sum_f \sum_g m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)_f^2 \quad (7.199)$$

unde  $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)_f$  reprezintă componenta  $f$  a vectorului  $(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}_a)$ .

Atunci :

$$2 T_r = \sum_f \sum_a m_a (\omega' \mathbf{I}_a' \mathbf{R}_a)' = \sum_f \sum_c \omega_f \mathbf{I}_f \omega_g = \omega' \mathbf{I} \omega \quad (7.200)$$

cu :

$$\mathbf{I}_{fg} = \mathbf{R}'(f) \mathbf{M}(f)' \mathbf{R}.$$

$\mathbf{I}$ , matricea simetrică patrată  $3 \times 3$  nu este altceva decît tensorul momentelor de inerție instantanee. Dacă acum se scindează vectorul  $\mathbf{R}$  în cele două componente  $\mathbf{R}_e$  și  $\xi$ , se găsește :

$$I_{fg} = (\mathbf{R}_e + \xi)' (f) \mathbf{M}(f)' (\mathbf{R}_e + \xi) = J_{fg}^{(0)} + \xi' \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} + \xi' \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)} \xi \quad (7.201)$$

Se presupun următoarele definiții :

$$(a) \quad J_{ef}^{(0)} = \mathbf{R}'(f) \mathbf{M}(f)' \mathbf{R}_e \quad (7.202a)$$

care este tensorul momentelor de inerție al structurii de referință ; dacă a fost diagonalizat printr-o alegere potrivită a axelor în configurația moleculară de referință, el devine :

$$J_{ff}^{(0)} = \sum_a m_a (g_a^2 + h_a^2) \quad f \neq g \neq h \quad (7.202b)$$

$$J_{fg}^{(0)} = - \sum_a m_a f_a g_a = 0 \quad f \neq g \quad (7.202c)$$

$$(b) \quad \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} = 2(f) \mathbf{M}(f)' \mathbf{R}_e \quad (7.203)$$

$$(c) \quad \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)} = (f) \mathbf{M}(f)' \quad (7.204)$$

Trebuie menționat că o expresie de același tip poate fi obținută în coordonatele normale  $Q$  definite anterior :

$$I_{fg} = J_{fg}^{(0)} + \mathbf{Q}' \mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} + \mathbf{Q}' \mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)} \mathbf{Q} \quad (7.205)$$

cu :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} = \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(1)} \quad (7.206)$$

și :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)} = \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{J}_{fg,\xi}^{(2)} \mathbf{A} \mathbf{L} \quad (7.207)$$

astfel încît se poate scrie :

$$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)} = \left\{ \left( \frac{\partial I_{fg}}{\partial Q_i} \right)_c \right\} \text{ și } J_{fg,Q}^{(2)} = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{\partial^2 I_{fg}}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_c \right\} \quad (7.208)$$

$\mathbf{J}_{fg,Q}^{(1)}$  și  $\mathbf{J}_{fg,Q}^{(2)}$  sînt termenii de distorsiune de ordinul întâi și respectiv doi al mișcării de rotație.

### 7.6.4. Energia cinetică de vibrație ( $T_v$ )

După cum s-a găsit anterior, energia cinetică pentru mișcarea de vibrație poate fi scrisă în raport cu coordonatele normale ca :

$$2T_v = \dot{\mathbf{Q}}' \dot{\mathbf{Q}} \quad (7.209)$$

### 7.6.5. Energia de cuplaj Coriolis ( $T_c$ )

Metoda prezentată mai sus pentru termenul de rotație poate fi aplicată și în acest caz ; atunci :

$$T_c = \sum_f \omega_f \sum_a m_a (\xi_a \times \dot{\xi}_a)_f = \sum_f \omega_f \sum_a m_a (\xi'_a \mathbf{I}'_a \dot{\xi}_a) = \sum_f \omega_f \xi' \mathbf{M}(\mathbf{I}') \dot{\xi} \quad (7.210)$$

Trecind la coordonate normale se obține :

$$T_c = \sum_f \omega_f \mathbf{Q}' \zeta' \dot{\mathbf{Q}} \quad (7.211)$$

unde  $\zeta'$  reprezintă matricele de cuplare Meal-Polo :

$$\zeta' = \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{M}(\mathbf{I}') \mathbf{A} \mathbf{L} \quad (7.212)$$

În final, este convenabil să se introducă o matrice auxiliară de cuplaj  $\mathbf{Z}$ , definită prin :

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}' \zeta^x \\ \mathbf{Q}' \zeta^y \\ \mathbf{Q}' \zeta^z \end{pmatrix} \quad (7.213)$$

Astfel termenul Coriolis devine :

$$T_c = \omega' \mathbf{Z} \dot{\mathbf{Q}} \quad (7.214)$$

### 7.6.6. Energia cinetică totală ( $T$ )

Grupind matricele definite mai sus astfel încît :

$$\alpha = \left( \begin{array}{c|c|c} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{Z} & \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{array} \right) \quad (7.215)$$

$$\eta = \begin{pmatrix} \mathbf{Q} \\ \boldsymbol{\theta} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} \text{ și } \dot{\eta} = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{c}} \end{pmatrix} \quad (7.216)$$

de dimensiuni :

$$\mathbf{E}: \quad (3N - 6) \times (3N - 6)$$

$$\mathbf{Z}: \quad (3) \times (3N - 6)$$

$$\mathbf{I} \text{ și } \mathbf{m}: \quad (3) \times (3)$$

$$\mathbf{Q}: \quad (3N - 6) \times (1)$$

$$\boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\omega} \text{ și } \mathbf{c}: (3) \times (1)$$

se obține expresia energiei cinetice (care se adaugă la ecuațiile (7.196), (7.200), (7.209) și (7.214) :

$$2T = \dot{\mathbf{q}}' \boldsymbol{\alpha} \dot{\mathbf{q}} \quad (7.217)$$

$T$  poate fi exprimat în funcție de momentele conjugate coordonatelor  $Q_i(P_i)$ ,  $c_j(p_j)$  și de componentele  $(m_j)$  ale momentului unghiular total :

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{q}}} = \boldsymbol{\alpha} \dot{\mathbf{q}} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{m} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \quad (7.218)$$

atunci :

$$\dot{\mathbf{q}} = \boldsymbol{\alpha}^{-1} \cdot \boldsymbol{\pi} \quad (7.219)$$

și

$$2T = \boldsymbol{\pi}' \boldsymbol{\alpha}^{-1} \boldsymbol{\pi} \quad (7.220)$$

*Relația între vitezele unghiulare :*

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \text{ și } \dot{\boldsymbol{\theta}} = \begin{pmatrix} \dot{\theta} \\ \dot{\varphi} \\ \dot{\chi} \end{pmatrix}$$

are forma  $\boldsymbol{\omega} = \varphi \dot{\boldsymbol{\theta}}$ , sau [43] :

$$\boldsymbol{\omega} = \begin{pmatrix} \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi & 0 \\ \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & 0 \\ 0 & \cos \theta & 1 \end{pmatrix} \dot{\boldsymbol{\theta}} \quad (7.221)$$



și relația inversă:  $\theta = \rho^{-1}\omega$  este :

$$\dot{\theta} = \begin{pmatrix} \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ \sin \theta & \sin \theta & 0 \\ \cos \chi & -\sin \chi & 1 \\ \operatorname{tg} \theta & \operatorname{tg} \theta & 1 \end{pmatrix} \omega \quad (7.222)$$

Astfel, componentele momentului unghiular  $m$  sînt corelate cu momentele conjugate ale unghiurilor euleriene prin relația :

$$m_f = \frac{\partial T}{\partial \omega_f} (\nabla_{\omega} \dot{\theta}') (\nabla_{\theta} T) \quad (7.223)$$

$$m = (\rho^{-1})' p_0$$

Dacă se scrie în mod explicit expresia momentului ca :

$$2T = \dot{\eta}' \alpha \dot{\eta} = \dot{Q}' \dot{Q} + \omega' Z \dot{Q} + \dot{Q}' Z' \omega + \omega' I \omega + \dot{e}' m \dot{e} \quad (7.224)$$

se poate obține prin derivare :

$$P = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}} = \dot{Q} + Z' \omega \quad (7.225)$$

$$m = \frac{\partial T}{\partial \omega} = Z \dot{Q} + I \omega \quad (7.226)$$

sau, din (7.225) :

$$\dot{Q} = P - Z' \omega \quad (7.227)$$

$$m = ZP + (I - ZZ') \omega$$

și definind :

$$I^* = I - ZZ' \quad (7.228)$$

$$m = ZP + I^* \omega \quad (7.229)$$

$$p = \frac{\partial T}{\partial \dot{e}} = m \dot{e} \quad (7.230)$$

energia cinetică totală devine :

$$2T = P'P + \omega' I^* \omega + p' m^{-1} p \quad (7.231)$$

Este convenabil să se introducă vectorul  $\mathbf{m}^*$  definit prin :

$$\mathbf{m}^* = \mathbf{I}^* \boldsymbol{\omega} = \mathbf{m} - \mathbf{Z}\mathbf{P} \quad (7.232)$$

Expresia finală a energiei cinetice totale este de forma :

$$2T = \mathbf{P}'\mathbf{P} + \mathbf{m}^* \mathbf{I}^{*-1} \mathbf{m}^* + \mathbf{p}' \mathbf{m}^{-1} \mathbf{p}. \quad (7.233)$$

Tensorul momentelor de inerție modificat  $\mathbf{I}^*$  și inversul său capătă forme mai simple. Dacă se separă termenii care depind de  $\mathbf{Q}$  în termeni de ordinul zero, întâi și doi :

$$\mathbf{I}^* = \mathbf{I} - \mathbf{Z}\mathbf{Z}' = \mathbf{I}^{(0)} + \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)} \quad (7.234)$$

unde :

$$\mathbf{I}_{jk}^{(0)} = \mathbf{J}_{jk}^{(0)} \quad (7.235)$$

$$\mathbf{I}_{jk}^{(1)} = \mathbf{Q}' \mathbf{J}_{jk,Q}^{(1)} \quad (7.236)$$

$$\mathbf{I}_{jk}^{(2)} = \mathbf{Q}' (\mathbf{J}_{jk,Q}^{(2)} - \zeta' \zeta') \mathbf{Q} \quad (7.237)$$

ultimul termen poate fi redus pe baza ecuațiilor (7.207), (7.212), (7.166) și (7.178) :

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{jk}^{(2)} &= \mathbf{Q}' [\mathbf{L}' \mathbf{A}' (\mathbf{I}') \mathbf{M} (\mathbf{I}')' \mathbf{A} \mathbf{L} - \mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{M} (\mathbf{I}') \mathbf{A} \mathbf{L} \mathbf{L}' \mathbf{A}' (\mathbf{I}')' \mathbf{M} \mathbf{A} \mathbf{L}] \mathbf{Q} = \\ &= \mathbf{Q}' [\mathbf{L}' \mathbf{A}' \mathbf{M}^{1/2} (\mathbf{I}') (\mathbf{E} - \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{A} \mathbf{G} \mathbf{A}' \mathbf{M}^{1/2}) (\mathbf{I}')' \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{A} \mathbf{L}] \mathbf{Q} = \\ &= \mathbf{Q}' [\mathbf{I}' (\mathbf{I}') \mathbf{I}_{rt} \mathbf{I}'_{rt} (\mathbf{I}')' \mathbf{I}] \mathbf{Q} \end{aligned} \quad (7.238)$$

Din condițiile Eckart, fixind direcția axei, se găsește :

$$\mathbf{I}_{jk}^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_h \mathbf{Q}' \mathbf{J}_{jh,Q}^{(1)} \frac{1}{\mathbf{J}_{hh}^{(0)}} \mathbf{J}_{hz,Q}^{(1)'} \mathbf{Q} \quad (7.239)$$

sau :

$$\mathbf{I}^{(2)} = \frac{1}{4} \mathbf{I}^{(1)} (\mathbf{I}^{(0)})^{-1} \mathbf{I}^{(1)}. \quad (7.240)$$

Vom exprima în același mod tensorul invers,  $\mathbf{I}^{*-1}$ , separându-l în termeni care depind de  $\mathbf{Q}$  până la ordinul al doilea și neglijând ordinele superioare :

$$\boldsymbol{\mu}^* = (\mathbf{I}^*)^{-1} = (\boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \dots) \quad (7.241)$$

Se poate scrie :

$$(\boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\mu}^{(1)} + \boldsymbol{\mu}^{(2)} + \dots) (\mathbf{I}^{(0)} + \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)})$$

Grupînd termenii de același ordin, toți termenii care depind de  $Q$  trebuie să se anuleze; se ajunge la următoarele relații:

$$(0) \quad \mu^{(0)} \mathbf{I}^{(0)} = \mathbf{E} \quad (7.242a)$$

$$(1) \quad \mu^{(0)} \mathbf{I}^{(1)} + \mu^{(1)} \mathbf{I}^{(0)} = 0 \quad (7.242b)$$

$$(2) \quad \mu^{(0)} \mathbf{I}^{(2)} + \mu^{(1)} \mathbf{I}^{(1)} + \mu^{(2)} \mathbf{I}^{(0)} = 0 \quad (7.242c)$$

Urmează că  $\mu^{(1)}$  și  $\mu^{(2)}$  pot fi exprimate prin:

$$\mu^{(1)} = -\mu^{(0)} \mathbf{I}^{(1)} \mu^{(0)} \quad (7.243)$$

$$\mu^{(2)} = \frac{3}{4} \mu^{(1)} \mathbf{I}^{(0)} \mu^{(1)} \quad (7.244)$$

În tabelul 7.5 se redau unitățile utilizate pentru matricele definite, completînd tabelul 7.4, prezentat anterior.

Tabelul 7.5

Dimensiunea matricelor și vectorilor  
(continuarea tabelului 7.4)

Vector sau matrice	Dimensiune
$\omega$	$T^{-1}$
$\zeta, \mathbf{J}_Q^{(2)}$	Adimensional
$\mathbf{J}^{(0)}, \mathbf{I}^*, \mathbf{I}^{(0)}, \mathbf{I}^{(1)}, \mathbf{I}^{(2)}$	$ML^2$
$\mathbf{Z}, \mathbf{J}_Q^{(1)}$	$M^{1/2} L$

## 7.7. Tratarea clasică a moleculei de apă

### 7.7.1. Moduri normale de vibrație

Înainte de a încheia această parte privind tratarea clasică a mișcării nucleelor în vecinătatea unei poziții de echilibru, se va prezenta o aplicație simplă a teoriei. Utilizînd setul de bază 6—31G al lui Pople, s-au efectuat calcule teoretice *ab initio*, în concordanță cu tehnica programării experimentelor, care au condus la expresia analitică a suprafeței de energie potențială pînă la ordinul al doilea (vezi paragrafele 7.2.2 și 7.3.3.4). Rezultatele sînt rezumate în următoarea formulă:

$$V(d_1 d_2 \theta) = -73,5934 - 1,0977(d_1 + d_2) - 0,1333\theta + 0,2962(d_1^2 + d_2^2) + \\ + 0,0846\theta^2 - 0,0122d_1 d_2 + 0,0289(d_1 + d_2)\theta$$

$d_1$  și  $d_2$  fiind două lungimi de legătură în unități atomice,  $\theta$  — unghiul HOH în radiani și  $V(d_1, d_2, \theta)$  — energia în unități atomice.

O formă analitică de acest tip conduce la un minim absolut (prin ecuația (7.126)) la  $d_{1,e} = d_{2,e} = 1,7947$  u.a. și  $\theta_e = 1,9460$  rad. Înlocuind acum  $\theta$  prin  $1,7947$  și, după transformarea unităților, matricea constantelor de forță **H** poate fi exprimată în milidyne per angström prin :

$$\mathbf{H} = \begin{matrix} & d_1 & d_2 & d_e \theta \\ \begin{matrix} d_1 \\ d_2 \\ d_e \theta \end{matrix} & \begin{bmatrix} 9,2225 & & \\ -0,1901 & 9,2225 & \\ 0,2512 & 0,2512 & 0,8180 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Matricea **G** a lui Wilson, care corelează deplasarea carteziană cu cea internă, este de forma :

$$\mathbf{G}_{\text{H}_2\text{O}} = \begin{pmatrix} \mu_{\text{H}_1} + \mu_{\text{O}_3} & & \text{Sim.} \\ \mu_{\text{O}_3} \cos \theta_e & \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_3} & \\ -\mu_{\text{O}_3} \sin \theta_e & -\mu_{\text{O}_3} \sin \theta_e & \mu_{\text{H}_1} + \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_3}(1 - \cos \theta_e) \end{pmatrix}$$

În conformitate cu tabelul 7.3 și introducând valoarea de echilibru a lui  $\theta$ , ( $\theta_e$ ), se obțin următoarele rezultate :

$$\mathbf{G}_{\text{H}_2\text{O}} = \begin{pmatrix} 1,0548 & & \text{Sim.} \\ -0,0229 & 1,0548 & \\ -0,0582 & -0,0582 & 2,1553 \end{pmatrix}$$

exprimate în moli per gram. Se calculează acum produsul **GH** care trebuie diagonalizat pentru a obține modurile normale de vibrație :

$$\mathbf{GH} = \begin{pmatrix} 0,7176 & -0,4263 & 0,2116 \\ -0,4263 & 9,7176 & 0,2116 \\ 0,0157 & 0,0157 & 1,7338 \end{pmatrix}$$

Diagonalizarea matricei **G** conduce la următoarele valori proprii (toate pozitive) și vectori proprii :

$$\text{diag}(\gamma) = (2,1613 \quad 1,0777 \quad 1,0259)$$

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} -0,051 & -0,707 & 0,705 \\ -0,051 & 0,707 & 0,705 \\ 0,997 & 0,000 & 0,073 \end{pmatrix}$$

Pentru a diagonaliza produsul **GH**, se poate construi matricea transformării similare **W** :

$$\mathbf{W} = \mathbf{U}\mathbf{Y}^{1/2} = \begin{pmatrix} -0,075 & -0,734 & 0,714 \\ -0,075 & 0,734 & 0,714 \\ 1,466 & 0,000 & 0,074 \end{pmatrix}.$$

În consecință, se găsesc vectorii și valorile proprii ale produsului **GH** :

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} -0,734 & 0,717 & -0,041 \\ 0,734 & 0,717 & -0,041 \\ 0,000 & 0,003 & 1,468 \end{pmatrix}.$$

$$\text{diag}(\Lambda) = (10,1436 \quad 9,2918 \quad 1,7328)$$

Matricea **K**, inversă lui **L**, este :

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{-1} = \begin{pmatrix} -0,681 & 0,681 & 0,000 \\ 0,697 & 0,697 & 0,039 \\ -0,001 & -0,001 & 0,681 \end{pmatrix}$$

Matricea **A** poate fi exprimată în  $\text{cm}^{-1}$  :

$$\tilde{\nu}' = (4149 \quad 3971 \quad 1715) \text{ cm}^{-1}$$

Matricea **K** redă mișcările moleculei corespunzătoare fiecăreia dintre frecvențele fundamentale de vibrație :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}\mathbf{S} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{K}\mathbf{B}\xi$$

$$\tilde{\nu}_1 : Q_1 = 0,681 (d_2 - d_1)$$

vibrația de întindere  
nesimetrică



$$\nu_2 : Q_2 = 0,697(d_1 + d_2)$$

vibrația de întindere  
simetrică



$$\tilde{\nu}_3 : Q_3 = 0,681 d_e \theta$$

vibrația de deformare



## 7.7.2. Deplasarea izotopică

Aceeași analiză a fost efectuată pentru diferiți izotopi, rezultatele fiind redată în tabelul 7.6. Coeficientul de corelație  $\rho^*$ , care corelează frecvențele teoretice și experimentale, are valoarea  $\rho^* = 0,968$ , ceea ce arată că

Tabelul 7.6

Valori experimentale și teoretice pentru frecvențele fundamentale ( $\text{cm}^{-1}$ ) ale unor izotopi ai moleculei de apă\*)

	$\tilde{\nu}_1$		$\tilde{\nu}_2$		$\tilde{\nu}_3$	
	Teoretic [3]	Experim. [45]	Teoretic [3]	Experim. [45]	Teoretic [3]	Experim. [45]
$\text{H}_2^{16}\text{O}$	4149	3756	3971	3652	1715	1595
$\text{D}_2^{16}\text{O}$	3049	2788	2855	2671	1259	1178
$\text{HD}^{16}\text{O}$	4067	3707	2945	2727	1504	1402
$\text{HT}^{16}\text{O}$	4065	3720	2472	—	1428	1324
$\text{DT}^{16}\text{O}$	2972	2735	2456	—	1164	—
$\text{T}_2^{16}\text{O}$	2581	2370	2371	—	1061	996
$\text{H}_2^{18}\text{O}$	4131	3743	3964	3647	1707	1586
$\text{D}_2^{18}\text{O}$	3024	2764	2844	2657	1249	1169

$$*) \quad \sigma^2(\tilde{\nu}_{\text{exp}}) = \frac{1}{n} \sum (\tilde{\nu}_{\text{exp}} - \langle \tilde{\nu}_{\text{exp}} \rangle)^2 = 9,53162 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$$

$$\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{\text{exp}}) = \frac{1}{n-1} \sum (\Delta\tilde{\nu} - \langle \Delta\tilde{\nu} \rangle)^2 = 0,59286 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$$

cu  $\langle \Delta\tilde{\nu} \rangle = 218 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\rho^* = \sqrt{1 - \frac{\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{\text{exp}})}{\sigma^2(\tilde{\nu}_{\text{exp}})}} = 0,968$$

$$f = \frac{\sigma^2(\tilde{\nu}_t - \tilde{\nu}_{\text{exp}})}{\sigma^2(\tilde{\nu}_{\text{exp}})} = 16,08$$

evaluările teoretice sînt destul de bune. În figura 7.23 se prezintă o diagramă de corelație între valorile experimentale și teoretice; dacă eroarea medie a frecvențelor individuale este circa  $218 \text{ cm}^{-1}$ , corelația rămîne aproximativ liniară. Eroarea poate fi considerabil redusă [44] utilizînd calcule teoretice la nivele superioare nivelului SCF.

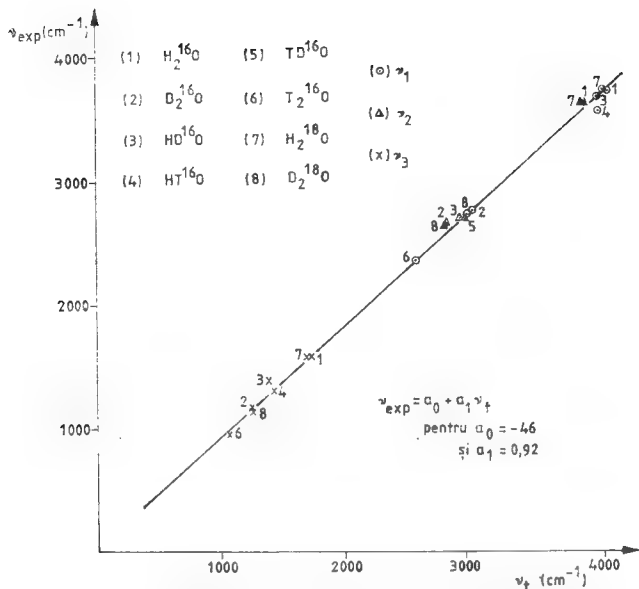


Fig. 7.23. — Corelarea între frecvențele fundamentale, experimentale și teoretice pentru diferiți izotopi ai moleculei de apă.

### 7.7.3. Matricele Coriolis și de inerție

Vom calcula acum matricele care caracterizează rotația și termenii de cuplaj între rotație și vibrație. Sistemul de coordonate mobil, definit în raport cu structura de echilibru, este următorul:

$$R_c = \begin{pmatrix} 0,000 \\ 0,475 \\ 0,785 \\ 0,000 \\ 0,475 \\ -0,785 \\ 0,000 \\ -0,060 \\ 0,000 \end{pmatrix}$$

Tensorul momentelor de inerție corespunzător este diagonal și principalele lui componente sînt :

$$\text{diag } \mathbf{J}^{(0)} = (1,754 \ 1,242 \ 0,512) \text{ g } \text{\AA}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Valorile calculate pentru distorsiunile de rotație de ordinul întâi și doi, diferite de zero sînt :

$$\mathbf{J}_{xx}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,000 \\ 2,649 \\ -0,005 \end{pmatrix}; \mathbf{J}_{yy}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,000 \\ 1,879 \\ 1,200 \end{pmatrix}; \mathbf{J}_{zz}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0,000 \\ 0,770 \\ -1,206 \end{pmatrix}; \mathbf{J}_{yz}^{(1)} = \begin{pmatrix} 1,204 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_{yy}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,708 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,710 & 0,454 \\ 0,000 & 0,454 & 0,290 \end{pmatrix}; \mathbf{J}_{zz}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,292 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,290 & -0,454 \\ 0,000 & -0,454 & 0,710 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{J}_{yz}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0,000 & 0,455 & 0,291 \\ 0,453 & 0,000 & 0,000 \\ -0,709 & 0,000 & 0,000 \end{pmatrix}; \mathbf{J}_{xx}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1,000 & 0,000 & 0,000 \\ 0,000 & 1,000 & 0,000 \\ 0,000 & 0,000 & 1,000 \end{pmatrix}$$

Componentele tensorului momentului curent de inerție au forma

$$\mathbf{I}^{(1)} = \begin{pmatrix} 2,649 \ Q_2 \\ 0,000 \ 1,879 \ Q_2 + 1,200 \ Q_3 \\ 0,000 \ 1,204 \ Q_1 \ 0,770 \ Q_2 - 1,206 \ Q_3 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{I}^{(2)} = \begin{pmatrix} Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2 \\ 0,000 \\ 0,000 \end{pmatrix}$$

$$0,708 \ (Q_1^2 + Q_2^2) + 0,290 Q_3^2 + 0,908 \ Q_2 Q_3$$

$$(0,908 \ Q_2 - 0,418 \ Q_3) Q_1 \ 0,290 \ (Q_1^2 + Q_2^2) + 0,710 \ Q_3 - 0,90 \ Q_2 Q_3 \Bigg)$$

$$\mathbf{ZZ}' = \begin{pmatrix} Q_1^2 + Q_3^2 \\ 0,000 \ 0,000 \\ 0,000 \ 0,000 \ 0,000 \end{pmatrix}$$

Similar, termenul Coriolis care nu se anulează devine :

$$\zeta_r = \begin{pmatrix} 0,000 & -0,002 & -1,000 \\ 0,002 & 0,000 & 0,000 \\ 1,000 & 0,000 & 0,000 \end{pmatrix}$$



Astfel un termen de cuplaj între rotație și vibrație apare în principal pentru mișcarea în afara planului; energia cinetică de tip Coriolis corespunzătoare are forma :

$$T_c \simeq \omega_x(Q_3 - Q_1) \dot{Q}_3$$

Mișcarea de vibrație nesimetrică ( $Q_2$ ) are mică importanță, deoarece corespunde unei mișcări de medie zero.

## 7.8. Tratarea cuantică a vibrației poliatomice pure

### 7.8.1. Ecuația nucleară generală

În acest paragraf se va extinde tratarea cuantică a vibrației armonice diatomice pentru cazul anarmonic poliatomic [16]. Deoarece diferența între nivelele de energie variază în limite largi de la un tip de energie la altul (energie de translație, de rotație, vibrație sau electronică), funcția de undă totală pentru mișcările atomilor se poate scrie ca un produs al funcțiilor de translație ( $\psi_T$ ), rotație ( $\psi_R$ ), vibrație ( $\psi_V$ ) și electronice :

$$\Psi = \psi_T \cdot \psi_R \cdot \psi_V \cdot \psi_E \quad (7.245)$$

Expresia clasică a hamiltonianului se poate scrie în raport cu coordonatele  $Q$  folosind expresiile deduse anterior pentru  $T$  și  $V$  din ecuațiile (7.169) :

$$H = T + V = \frac{1}{2} \dot{Q}' \dot{Q} + \frac{1}{2} Q' \Lambda Q + f(Q) \quad (7.246)$$

unde  $f(Q)$  reprezintă contribuția anarmonică la potențial în raport cu coordonatele normale, adică :

$$\begin{aligned} f(Q) = & -\frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 V}{\partial Q_i \partial Q_j \partial Q_k \partial Q_l} Q_i Q_j Q_k Q_l + \\ & + \dots = \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk}^{(3)} Q_i Q_j Q_k + \sum_{i,j,k,l} \alpha_{ijkl}^{(4)} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \end{aligned} \quad (7.247)$$

Folosind principiul de corespondență, ecuația (7.246) devine :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_Q^2 + \frac{1}{2} Q' \Lambda Q + f(Q) \quad (7.248)$$

aşa încît ecuația undelor pentru vibrație capătă forma :

$$H\psi_V = \varepsilon_V \psi_V \quad (7.249)$$

Fie

$$z = V\left(\frac{V\Lambda}{h}\right)Q = V\left[\frac{V(2\alpha^{(2)})}{h}\right]Q = V\left(\frac{\omega}{h}\right)Q \quad (7.250)$$

în care  $\Lambda$  ca și  $\alpha^{(2)}$  și  $\omega$  sînt matrici pătrate diagonale. Matricea  $\Lambda$  este definită în ecuația (7.161) și  $\omega$  în (7.164); prin analogie cu  $\alpha^{(3)}$  și  $\alpha^{(4)}$ ,  $\alpha^{(2)}$  este egal cu  $\Lambda/2$ .

Introducînd (7.247), (7.248) și (7.250) în ecuația (7.249) se găsește :

$$\left[ \nabla_z^2 - z'z - \frac{2\omega^{-1}}{h} f(\sqrt{h\omega^{-1}})z + \frac{2\omega^{-1}}{h} \varepsilon_V \right] \psi_V = 0 \quad (7.251)$$

sau dacă :

$$\varepsilon_0 = \frac{h\omega}{2} \quad (7.252)$$

$$[\nabla_z^2 - z'z - \varepsilon_0^{-1}f(\sqrt{h\omega^{-1}})z + \varepsilon_V \cdot \varepsilon_0^{-1}] \psi_V = 0. \quad (7.253)$$

### 7.3.2. Aproximația armonică

Atîta timp cît termenul anarmonic  $f(Q)$  nu există în (7.246) ecuația undelor (7.253) este separabilă în  $m$  ecuații independente ( $m$  fiind numărul de oscilatori), fiecare corespunzînd unui mod de vibrație armonic. Să presupunem că :

$$\psi_V(z_1 \dots z_m) = \psi(z_1) \cdot \psi(z_2) \dots \psi(z_m) \quad (7.254a)$$

și

$$\varepsilon_V = \varepsilon(1) + \varepsilon(2) + \dots + \varepsilon(m) \quad (7.254b)$$

Atunci, ecuația (7.253) devine :

$$\left[ \nabla_{z_i}^2 - z_i^2 + \frac{\varepsilon(i)}{\varepsilon_0(i)} \right] \psi(z_i) = 0 \quad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } m \quad (7.255)$$

Soluția acestui set de ecuații se cunoaște sub numele de funcția de undă a unui oscilator armonic nonrotitor \*) (pentru molecula diatomică) :

$$\psi_{v_i}(z_i) = N_{v_i} \exp\left(-\frac{z_i^2}{2}\right) H_{v_i}(z_i). \quad (7.256)$$

\*) funcția de undă a oscilatorului armonic pur neconsiderînd mișcarea de rotație.

în care  $v_i$  reprezintă un număr întreg, pozitiv sau zero,  $N_{v_i}$  constanta de normare și  $H_{v_i}$  este funcția ortogonală Hermite de ordinul  $v_i$ .

Demonstrația acestei relații este simplă. Dacă folosim drept funcție de încercare produsul unei funcții Gauss, cu o funcție polinomială infinită :

$$\psi(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) H(z) = \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \sum_{i=0}^{\infty} C_i z^i \quad (7.257)$$

dubla ei diferențiere și introducerea în ecuația (7.255) conduce la :

$$\exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \left[ H''(z) - 2zH'(z) + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1\right) H(z) \right] = 0$$

sau

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \left\{ \sum_{i=2} C_i \left[ i(i-1) z^{i-2} + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 - 2i\right) z^i \right] \right. \\ \left. + C_1 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 3\right) z + C_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1\right) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (7.258)$$

Această expresie este satisfăcută pentru orice valoare  $z$ , dacă coeficienții corespunzători fiecărei puteri a lui  $z$  se anulează. În acest fel, se găsește următoarea relație între toate valorile nedefinite ale coeficienților  $C_i$

$$C_{i+2} = C_i \frac{2i+1 - \varepsilon/\varepsilon_0}{(i+1)(i+2)} \quad (7.259)$$

Mai rămân două grade de libertate :  $C_0$  și  $C_1$ ; vom folosi două feluri de soluții corespunzând respectiv unei funcții pare sau impare. În sfârșit, dacă dorim ca funcția să fie convergentă pentru valori mari ale lui  $z$ , se vede din (7.259) că dezvoltarea infinită introdusă în (7.257) poate fi limitată dacă :

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 2v + 1 \quad (7.260)$$

în care  $v$  reprezintă un număr întreg pozitiv sau zero.

Funcția  $H(z)$  astfel definită este cunoscută ca polinomul Hermite. În tabelul 7.7 sînt trecute primele funcții Hermite. Atît funcțiile pare

cit și cele impare sînt corelate prin următoarele relații de recurență (deduse din ecuațiile (7.259) și (7.260)):

Tabelul 7.7

Primele funcții Hermite

$v$	$H_v(z)$	$v$	$H_v(z)$
0	1	4	$16z^4 - 48z^2 + 12$
1	$2z$	5	$32z^5 - 160z^3 + 120z$
2	$4z^2 - 2$	6	$64z^6 - 480z^4 + 720z^2 - 120$
3	$8z^3 - 12z$	7	$128z^7 - 1344z^5 + 3360z^3 - 1680z$

$$H_{v+1}(z) - 2zH_v(z) + 2vH_{v-1}(z) = 0 \quad (7.261)$$

Dacă dorim ca funcția să fie normată se introduce în expresia generală constanta de normare  $N_v$ . Expresia finală pentru  $\psi_v(z)$  este deci:

$$\psi_{v_i}(z_i) = N_{v_i} \exp\left(-\frac{z_i^2}{2}\right) H_{v_i}(z_i) \quad \forall i = 1 \text{ la } m$$

în care

$$N_{v_i} = \left[ \frac{\sqrt{(1/\pi)}}{2^{v_i} v_i!} \right]^{1/2} \text{ astfel încît : } \int \psi_{v_i}^* \psi_{v_i} dz_i = 1 \quad (7.262)$$

Energia de vibrație asociată oricăreia din aceste funcții este:

$$\varepsilon_i = (2v_i + 1) \varepsilon_0 = \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega. \quad (7.263)$$

Singura diferență față de tratarea clasică rezidă în discontinuitatea nivelurilor de vibrație.

Nivelele de vibrație moleculare sînt deci caracterizate de  $m$  numere întregi:  $V = \{v_1, \dots, v_m\}$ . Dacă toate aceste numere sînt zero, nivelul se numește *nivelul de zero*, dacă numai unul din numerele cuantice diferă de zero, nivelul ce rezultă se numește *fundamental*, dacă numărul cuantic diferit de zero este mai mare ca unitatea, nivelul se numește *nivel armonnic*. Alte nivele de vibrație corespund *nivelelor de combinație*. Trebuie reamintit de asemenea că în aproximația armonică, atît tratarea clasică cît și cea cuantică, conduc la aceleași frecvențe  $\{\omega_i\}$ .

### 7.3.3. Perturbația anarmonică

În continuare vom considera termenul anarmonic  $f(Q)$  ca o perturbație. Aplicînd metoda Rayleigh-Schrödinger este evident că primele două corecții sînt:

Corecția de ordinul întâi:

$$\Delta \varepsilon_V^{(1)} = \langle \psi_V^0 | f(Q) | \psi_V^0 \rangle \quad (7.264)$$

Corecția de ordinul doi :

$$\Delta \varepsilon_V^{(2)} = \sum_{V'} \frac{\langle \psi_V^0 | f(Q) | \psi_{V'}^0 \rangle \langle \psi_{V'}^0 | f(Q) | \psi_V^0 \rangle}{\varepsilon_V^0 - \varepsilon_{V'}^0} \quad (7.265)$$

Elementele de matrice între funcțiile de undă vibraționale neper-turbate (armonice) ce apar în (7.264) și (7.265) pot fi obținute analitic sau numeric. În tabelul 7.8 sint prezentate câteva soluții integrale utile pentru dezvoltări polinomiale ale lui  $f(Q)$ .

Să introducem explicit dezvoltarea în serie Taylor a potențialului pînă la termenii de ordin patru (7.247). Energia de perturbare de ordinul întâi va fi :

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_V^{(1)} = & \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk}^{(3)} \left\langle \prod_n \psi_{v_n}^{(0)}(Q_n) | Q_i Q_j Q_k | \prod_n \psi_{v_n}^{(0)}(Q_n) \right\rangle + \\ & + \sum_{i,j,k,l} \alpha_{ijkl}^{(4)} \left\langle \prod_n \psi_{v_n}^{(0)}(Q_n) | Q_i Q_j Q_k Q_l | \prod_n \psi_{v_n}^{(0)}(Q_n) \right\rangle + \dots \end{aligned}$$

După cum se vede din tabelul 7.8, integralele impare dispar. Expresia se reduce la :

$$\Delta \varepsilon_V^{(1)} = \sum_i \alpha_{iii}^{(4)} \langle v_i | Q_i^4 | v_i \rangle +$$

$$+ \sum_{i \neq j} \alpha_{ijij}^{(4)} \langle v_i | Q_i^2 | v_i \rangle \langle v_j | Q_j^2 | v_j \rangle + \dots$$

și (7.266)

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_V^{(1)} = & \sum_i \left( \frac{2\omega_i}{\hbar} \right)^{-2} 6\alpha_{iii}^{(4)} \left[ \left( v_i + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right] + \\ & + \sum_{i \neq j} \left( \frac{4\omega_i \omega_j}{\hbar^2} \right)^{-1} 4\alpha_{ijij}^{(4)} \left( v_i + \frac{1}{2} \right) \left( v_j + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Termenii cubici contribuie numai la perturbarea de ordinul doi. Pentru fiecare stare  $V$  ( $V = \{ \dots v_i, \dots v_j, \dots v_k, \dots \}$ ) se găsesc, conform tabelului 7.8, 18 termeni de interacție :

$\alpha_{ijk}^{(3)}$  pentru  $v'_i = v_i \pm 1$ ,  $v'_j = v_j \pm 1$ ,  $v'_k = v_k \pm 1$  (8 termeni)

$\alpha_{ii}^{(3)}$  pentru  $v'_i = v_i \pm 2$  sau  $v_i$ ,  $v'_j = v_j \pm 1$  (6 termeni) (7.267)

$\alpha_{ii}^{(3)}$  pentru  $v'_i = v_i \pm 3$  sau  $v_i \pm 1$  (4 termeni)

Rezolvarea analitică a integralei :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{\nu}^{0*}(\mu) \psi_{\nu'}^0(\mu) d(\mu)$$

$\langle \psi_{\nu}^0, Q_n   \psi_{\nu'}^0 \rangle$	Expresia rezultată **)
$\langle \nu   Q   \nu \rangle$	$a_0$
$\langle \nu   Q   \nu + 1 \rangle$	$a_1 \sqrt{(v+1)}$
$\langle \nu   Q^2   \nu + 2 \rangle$	$a_2 \sqrt{[(v+2)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^2   \nu \rangle$	$a_2 \times 2 \left( v + \frac{1}{2} \right)$
$\langle \nu   Q^3   \nu + 3 \rangle$	$a_3 \sqrt{[(v+3)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^3   \nu + 1 \rangle$	$a_3 \times 3(v+1) \sqrt{(v+1)}$
$\langle \nu   Q^4   \nu + 4 \rangle$	$a_4 \sqrt{[(v+4)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^4   \nu + 2 \rangle$	$a_4 \times 4 \left( v + \frac{3}{2} \right) \sqrt{(v+2)!/v!}$
$\langle \nu   Q^4   \nu \rangle$	$a_4 \times 6 \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]$
$\langle \nu   Q^5   \nu + 5 \rangle$	$a_5 \sqrt{[(v+5)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^5   \nu + 3 \rangle$	$a_5 \times 5(v+2) \sqrt{[(v+3)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^5   \nu + 1 \rangle$	$a_5 \times 10 \left[ (v+1)^2 + \frac{1}{2} \right] \sqrt{(v+1)}$
$\langle \nu   Q^6   \nu + 6 \rangle$	$a_6 \sqrt{[(v+6)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^6   \nu + 4 \rangle$	$a_6 \times 6 \left( v + \frac{5}{2} \right) \sqrt{[(v+4)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^6   \nu + 2 \rangle$	$a_6 \times 15 \left[ \left( v + \frac{3}{2} \right)^2 + \frac{3}{4} \right] \sqrt{[(v+2)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^6   \nu \rangle$	$a_6 \times 5 \left( v + \frac{1}{2} \right) \left[ 4 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + 5 \right]$
$\langle \nu   Q^7   \nu + 7 \rangle$	$a_7 \sqrt{[(v+7)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^7   \nu + 5 \rangle$	$a_7 \times 7(v+3) \sqrt{[(v+5)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^7   \nu + 3 \rangle$	$a_7 \times 21 [(v+2)^2 + 1] \sqrt{[(v+3)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^7   \nu + 1 \rangle$	$a_7 \times 35(v+1) [(v+1)^2 + 2] \sqrt{(v+1)}$
$\langle \nu   Q^8   \nu + 8 \rangle$	$a_8 \sqrt{[(v+8)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^8   \nu + 6 \rangle$	$a_8 \times 8 \left( v + \frac{7}{2} \right) \sqrt{[(v+6)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^8   \nu + 4 \rangle$	$a_8 \times 28 \left[ \left( v + \frac{5}{2} \right)^2 + \frac{5}{4} \right] \sqrt{[(v+4)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^8   \nu + 2 \rangle$	$a_8 \times 56 \left( v + \frac{3}{2} \right) \left[ \left( v + \frac{3}{2} \right)^2 + \frac{11}{4} \right] \sqrt{[(v+2)!/v!]}$
$\langle \nu   Q^8   \nu \rangle$	$a_8 \times \frac{35}{8} \left[ 16 \left( v + \frac{1}{2} \right)^4 + 56 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + 9 \right]$

\*) Elementele de matrice  $\langle \nu | Q^n | \nu' \rangle$  în care  $\nu \leq \nu'$  și  $0 \leq n \leq 8$  nu au fost trecute în tabel fiind nule.

\*\*)  $a_n = (\hbar/2\omega)^{n/2}$ .

### 7.3.4. Modelul de interacție

În afară de aproximația armonică o altă metodă constă în dezvoltarea funcției de undă de vibrație ca o combinație liniară de soluții armonice :

$$\psi_V(Q) = \sum_{\mu} C_{\mu} \psi_{V_{\mu}}^0(Q) \quad (7.268)$$

în care  $V_{\mu}$  reprezintă vectorul  $\{v_{1\mu}, \dots, v_{p\mu}, \dots, v_{m\mu}\}$  care caracterizează starea proprie armonică  $\mu$  și  $\psi_{V_{\mu}}^0$  este produsul funcțiilor de undă armonice monodimensionale (ecuația (7.254a)) :

$$\psi_{V_{\mu}}^0(Q) = \prod_{p=1}^m \psi_{v_{p\mu}}^0(Q_p) \quad (7.269)$$

Integrînd ecuația vibrațională  $H\psi_V = \varepsilon_V \psi_V$  în raport cu oricare funcție  $\psi_V^0$ , obținem setul de ecuații :

$$\sum_{\mu} C_{\mu} (\langle \psi_{V_V}^0 | H | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle - \varepsilon_V \langle \psi_{V_V}^0 | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle) = 0 \quad (7.270)$$

în care

$$\langle \psi_{V_V}^0 | \psi_{V_V}^0 \rangle = \prod_p \langle \psi_{v_{pv}}^0 | \psi_{v_{p\mu}}^0 \rangle = \prod_p \delta(v_{pv}, v_{p\mu})$$

și

$$\langle \psi_{V_V}^0 | H | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle = \left\langle \prod_p \psi_{v_{pv}}^0 \left| H \right| \prod_p \psi_{v_{p\mu}}^0 \right\rangle$$

Să dezvoltăm prima ecuație, folosind ecuația (7.246) :

$$H = \frac{1}{2} P^2 + \frac{1}{2} Q' \Lambda Q + f(Q)$$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & \langle \psi_{V_V}^0 | P^2 | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle = \sum_p \langle \psi_{V_V}^0 | P_p^2 | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle = \\ & = \sum_p \langle \psi_{v_{pv}}^0(Q_p) | P_p^2 | \psi_{v_{p\mu}}^0(Q_p) \rangle \prod_{q \neq p} \langle \psi_{v_{qv}}^0(Q_q) | \psi_{v_{q\mu}}^0(Q_q) \rangle = \\ & = \sum_p \langle v_{pv} | P_p^2 | v_{p\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \langle v_{qv} | v_{q\mu} \rangle = \\ & = \sum_p \langle v_{pv} | P_p^2 | v_{p\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \delta(v_{qv}, v_{q\mu}) \end{aligned} \quad (7.271)$$

$$\begin{aligned} \text{(b)} \quad & \langle \psi_{V_V}^0 | Q' \Lambda Q | \psi_{V_{\mu}}^0 \rangle = \sum_p \lambda_p \langle \psi_{v_{pv}}^0 | Q_p^2 | \psi_{v_{p\mu}}^0 \rangle = \\ & = \sum_p \lambda_p \langle v_{pv} | Q_p^2 | v_{p\mu} \rangle \prod_{q \neq p} \delta(v_{qv}, v_{q\mu}) \end{aligned} \quad (7.272)$$

Din tabelele 7.8 și 7.9 ultima contribuție rămasă este :

$$\frac{1}{2} \langle \psi_{v_v}^0 | P^2 + Q' \Delta Q | \psi_{v_v}^0 \rangle = \left[ \sum_p h \omega_p \left( v_p + \frac{1}{2} \right) \right] \left[ \prod_p \delta(v_{pv}, v_{p,l}) \right] \quad (7.273)$$

în care :

$$\omega_p = \sqrt{\lambda_p}$$

Tabelul 7.9

Rezolvarea analitică a integralei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{v'}^{0*} P^n \psi_v^0 dQ$$

în care  $P$  reprezintă  $(\hbar i) \partial / \partial Q$  \*)

Integrala	Rezultatul **)
$\langle v   P   v+1 \rangle$	$i \hbar \sqrt{(v+1)}$
$\langle v   P^2   v+2 \rangle$	$- \hbar^2 \sqrt{[(v+2)!/v!]}$
$\langle v   P^2   v \rangle$	$\hbar^2 v \left( v + \frac{1}{2} \right)$

\*) Elementele de matrice  $\langle v' | P | v \rangle$  ne trecute în tabel se anulează pentru  $v' \geq v$  și  $n = 1$  sau 2.

\*\*)  $\hbar_n = (\hbar \omega/2)^{n/2}$ .

Elementele de matrice nediagonale  $\langle v' | P^2 | v+2 \rangle$  și  $\lambda \langle v | Q^2 | v+2 \rangle$  au valori absolute egale dar sînt opuse ca semn, iar elementele diagonale  $\langle v | P^2 | v \rangle$  și  $\lambda \langle v | Q^2 | v \rangle$  sînt egale :

$$\begin{aligned} (c) \quad \langle \psi_{v_v}^0 | f(Q) | \psi_{v_v}^0 \rangle &= \left\langle \prod_p \psi_{v_{pv}}^0(Q_p) \left| \sum_{i,j,k} \alpha_{i,j,k} Q_i Q_j Q_k + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{i,j,k,l} \alpha_{i,j,k,l} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \right| \prod_q \psi_{v_{q,q}}^0(Q_q) \right\rangle \quad (7.274) \end{aligned}$$

Coeficienții necunoscuți  $C$ , pot fi găsiți prin diagonalizarea matricii astfel generate :

$$| \psi_{v_v}^0 | H - \epsilon | \psi_{v_v}^0 \rangle = 0 \quad (7.275)$$

Singura problemă rezidă în limitarea funcției de undă vibrațională în raport cu contribuțiile armonice. În tabelul 7.8 se arată că, dacă puterea cea mai mare a lui  $Q$  în dezvoltarea în serie a potențialului este  $q$ ,



toate integralele  $\langle r | Q^q | v' \rangle$  dispar, exceptind cazul în care  $v'$  aparține intervalului  $[v - q, v + q]$ . Acest interval poate fi considerat ca definind prima vecinătate a stării  $v$ . În practică, stabilitatea valorilor proprii corespunzătoare stării  $v$  de interes se atinge considerind două sau trei vecinătăți (între  $[v - 2q, v + 2q]$  și  $[v - 3q, v + 3q]$ ).

### 7.3.5. Anumite valori caracteristice pentru mișcarea vibrațională

Punctul de întoarcere clasic în mișcarea de vibrație corespunde punctului în care viteza se anulează ( $\dot{Q} = 0$ ). Există două astfel de puncte: primul ( $Q^{(-)}$ ) pentru o valoare negativă a lui  $Q$  și al doilea ( $Q^{(+)}$ ) pentru o valoare pozitivă. În cazul unui oscilator armonic pur, trebuie ca în orice moment:

$$\frac{1}{2} \omega_i \left( v_i - \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 + \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 \quad \forall i, 1 \leq i \leq m \quad (7.276)$$

În acest caz este evident că pentru  $Q_i^{(\pm)} = 0$ ,

$$Q_i^{(\pm)} = \pm \sqrt{\left[ \frac{h(2v_i - 1)}{\omega_i} \right]} \quad (7.277)$$

Pentru un potențial anarmonic trebuie determinate rădăcinile următoarei ecuații:

$$\varepsilon(v_i) - V(Q^{(\pm)}) = 0 \quad (7.278)$$

Aceasta se poate face prin metoda Newton-Raphson. Pornind de la un termen curent, cât mai apropiat posibil de valoarea  $Q^{(\pm)}$ , se poate scrie folosind dezvoltarea Taylor:

$$\varepsilon(v_i) - V(Q^{(\pm)} \pm h) \simeq - \left( \frac{dV}{dQ} \right)_{Q^{(\pm)}} h$$

în care deplasarea ( $h$ ) față de punctul curent ( $Q^{(\pm)} \pm h$ ) se aproximează prin:

$$h \simeq \frac{V(Q^{(\pm)} \pm h) - \varepsilon(v_i)}{(dV/dQ)_{Q^{(\pm)} \pm h}} \quad (7.279)$$

Se execută un calcul iterativ pînă cînd  $h$  se anulează.

O altă valoare caracteristică este reprezentată de valoarea medie a coordonatei normale pentru oricare oscilație. Aceasta se obține rezolvînd integrala (care corespunde primului moment):

$$\langle Q_l \rangle = \langle \psi_v | Q_l | \psi_v \rangle \quad \forall l = 1, n \quad (7.280)$$

În cazul modelului de interacție reiese că, dacă

$$\psi_V = \sum_i C_i \prod_p \psi_{pi}^0(Q_p)$$

conform tabelului 7.8 :

$$\begin{aligned} \langle Q_i \rangle &= \sum_{ij} C_i C_j \langle v_{li} | Q_i | v_{lj} \rangle \prod_{p \neq i} \delta(v_{pi}, v_{pj}) = \\ &= \sqrt{\left( \frac{\hbar}{2\omega_i} \right) \sum_{ij} C_i C_j \sqrt{(v_{li} + 1) \delta(v_{li}, v_{lj} \pm 1) \prod_{p \neq i} \delta(v_{pi}, v_{pj})}} \quad (7.281) \end{aligned}$$

Pentru un oscilator armonic acest set de valori medii este zero ; situația este diferită pentru cazul anarmonic.

Momentul de ordinul doi al vibrației dă valoarea dispersiei valorii coordonatei normale în jurul valorilor medii. Aceasta este o matrice pătratică simetrică de forma :

$$\langle QQ' \rangle = \langle \psi_V | QQ' | \psi_V \rangle \quad (7.282)$$

În cazul vibrației armonice pure această matrice devine diagonală. Valoarea corespunzătoare oricărui oscilator este :

$$\langle Q_i^2 \rangle = \frac{\hbar}{\omega_i} \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (7.283)$$

Din punctul de vedere al termodinamicii statistice curente această cantitate se înlocuiește prin matricea  $\Delta$  corelată cu densitatea spectrală,  $\Delta$  fiind numită matricea amplitudinii pătratice medii și avînd elementele diagonale [47]

$$\Delta_k = Q_k^2 = \frac{\hbar}{2\omega_k} \coth \left( \frac{\hbar\omega_k}{2kT} \right) \quad (7.284)$$

În raport cu coordonatele interne se găsește :

$$\Sigma = SS' = LAL' \quad (7.285)$$

În raport cu coordonatele legate de  $S$  prin transformarea  $Q = PS$ , această matrice devine :

$$P = qq' = R\Sigma R'$$

În practică, amplitudinile pătratice medii pentru distanțele interatomice între atomii legați sau nelegați s-au dovedit cele mai interesante.

## 7.9. Tratarea cuantică a moleculei de hidrogen

### 7.9.1. Curba de energie potențială

În primul rând trebuie găsită o formă analitică în scopul reproducerii valorilor tabelate ale curbei de energie potențială (fig. 7.24). Alegem urmă-

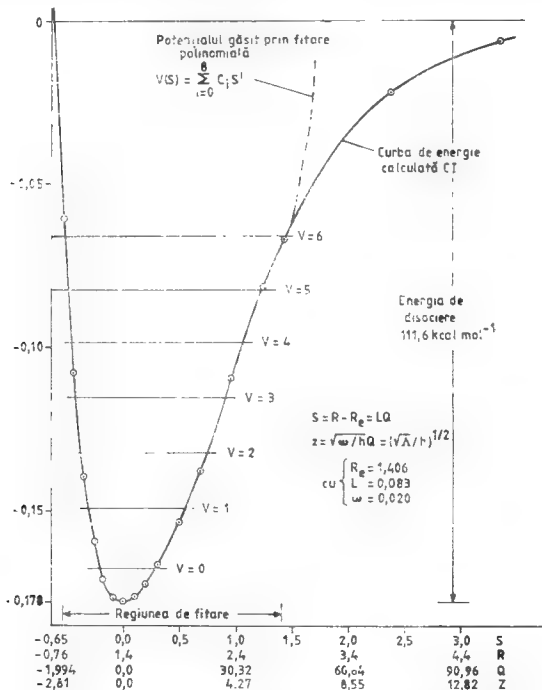


Fig. 7.24 — Fitarea curbei de energie potențială a moleculei de  $H_2$  (în u.a.).

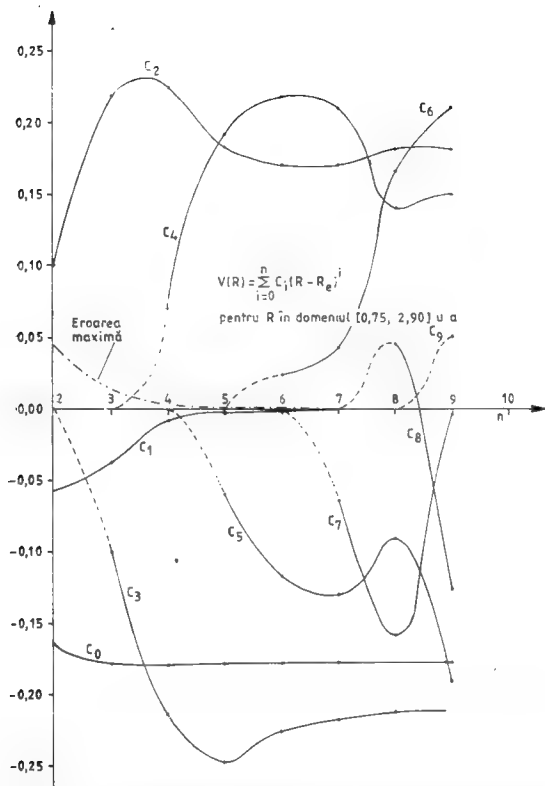


Fig. 7.25. — Dezvoltarea polinomială a curbei de energie potențială a  $H_2$  (în u.a.).

toarea dezvoltare polinomială [1, 48] :

$$V(R) = \sum_{i=0}^n C_i (R - R_e)^i$$

În figura 7.25 se arată că, coeficienții de la  $C_0$  la  $C_1$  converg către o valoare fixă cînd  $n$  crește către 8. Funcția analitică astfel generată reproduce corect curba de potențial între  $R = 0,75$  u.a. și  $R = 2,9$  u.a; devia-

ția maximă este mai mică decît 0,1 kcal mol<sup>-1</sup>. Pentru distanța de echilibru și pentru derivatele pînă la ordinul patru se vor folosi valorile :

$$R_e = 1,406 \text{ u.a.}$$

$$\left( \frac{d^2 V}{dR^2} \right)_{R=R_e} = 0,36208 \text{ u.a.}$$

$$\left( \frac{d^3 V}{dR^3} \right)_{R=R_e} = -1,28704 \text{ u.a.}$$

$$\left( \frac{d^4 V}{dR^4} \right)_{R=R_e} = 3,38294 \text{ u.a.}$$

## 7.9.2. Tratarea armonică

Să presupunem că molecula de H<sub>2</sub> este orientată în lungul axei *z*. Matricea **B** a lui Wilson va fi

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

Masa atomului de hidrogen este de 1,007825 g mol<sup>-1</sup> sau în unități atomice (în care masa electronului este 1), 1836,5396 u.a.

Relațiile definite anterior se dau acum în unități atomice<sup>\*)</sup> :

$$\mathbf{G} = \mathbf{B}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{B}' = 1,0890 \times 10^{-3} \text{ u.a.}$$

$$\omega = \sqrt{\lambda} = \sqrt{(\mathbf{G}\mathbf{H})} = 1,9857 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{G}^{1/2} = 3,3000 \times 10^{-2} \text{ u.a.}$$

Numărul de unde în cm<sup>-1</sup> este :

$$\tilde{\nu} = \frac{\omega}{2\pi c} = 4355,6 \text{ cm}^{-1}$$

Putem exprima acum derivatele de ordin superior ale energiei potențiale în raport cu coordonatele interne, folosind coordonatele normale *Q* :

$$Q = L^{-1}S = L^{-1}(R - R_e)$$

prin :

$$\left( \frac{d^3 V}{dQ^3} \right)_e = L^3 \left( \frac{d^3 V}{dR^3} \right)_e = 4,6253 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$$

$$\left( \frac{d^4 V}{dQ^4} \right)_e = L^4 \left( \frac{d^4 V}{dR^4} \right)_e = 4,0119 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$$

<sup>\*)</sup> 1 u. a. masă = 1822,2803 masă atomică, 1 u. a. timp = 2,418887 · 10<sup>-17</sup> s, viteza luminii *c* = 2,9979251 · 10<sup>10</sup> cm s<sup>-1</sup>, ω din unități atomice poate fi convertit în cm<sup>-1</sup> înmulțind cu 219474,3531.

### 7.9.3. Tratarea perturbativă

Corecția de ordinul întâi la energia de vibrație depinde de derivatele de ordinul patru prin expresia:

$$\begin{aligned}\Delta \epsilon_v^{(1)} &= \frac{1}{24} \left( \frac{d^4 V}{dQ^4} \right)_e \left( \frac{3\hbar^2}{2\omega^3} \right) \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right] = \\ &= 6,3592 \times 10^{-4} \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]\end{aligned}$$

În raport cu numărul de unde se obține:

$$\Delta \tilde{\nu}_v^{(1)} = \frac{\Delta \epsilon_v^{(1)}}{2\pi\hbar c} = 139,6 \text{ cm}^{-1} \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{4} \right]$$

Pentru corecția de ordinul doi trebuie considerați încă patru termeni:

$$\text{Primii doi sînt: } \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 V}{dQ^3} \right)_e \frac{(\langle v|Q^3|v \pm 1 \rangle)^2}{\pm 3\hbar\omega}$$

$$\text{Ultimii doi sînt: } \frac{1}{6} \left( \frac{d^3 V}{dQ^3} \right)_e \frac{(\langle v|Q^3|v \pm 3 \rangle)^2}{\mp 3\hbar\omega}.$$

Corecția totală de ordinul doi este de forma:

$$\Delta \epsilon_v^{(2)} = \left[ \frac{1}{24} \left( \frac{d^3 V}{dQ^3} \right)_e \right]^2 \frac{\hbar^2}{8\omega^4} f(v) = 1,7776 \times 10^{-5} f(v)$$

în care  $f(v)$  este o funcție de numărul cuantic  $v$ . Conform tabelului 7.8 se găsește:

$$f(v=0) = -11$$

$$f(v=1) = -71$$

$$f(v=2) = -191$$

Toate valorile  $f(v)$  pot fi găsite din expresia generală:

$$f(v) = -30 \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{60} \right]$$

În cazul  $H_2$  perturbarea de ordinul doi conduce la :

$$\Delta \tilde{\nu}_v^{(2)} = -314,6 \left[ \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{7}{60} \right] \text{cm}^{-1}$$

Numărul de unde asociat oricărui nivel vibrațional devine :

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_v &= \tilde{\nu}_v^{(0)} + \Delta \tilde{\nu}_v^{(1)} + \Delta \tilde{\nu}_v^{(2)} = \\ &= -1,8 + 4355,6 \left( v + \frac{1}{2} \right) - 175,0 \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

## 7.9.4. Modelul de interacție

În acest caz trebuie calculate elementele de matrice ale hamiltonianului pentru mișcarea de vibrație între funcțiile armonice ( $\psi_v^0$ ). În continuare, va fi folosită pentru energia potențială aceeași dezvoltare limitată la termenii de ordinul patru discutată anterior deoarece reproduce corect, cel puțin în jurul minimumului, curba de energie. Matricea  $H_{ij} = \langle \psi_i^0 | H | \psi_j^0 \rangle$  este o matrice pătrată simetrică ( $n \times n$ ) și primii termeni sînt prezentați mai jos ( $\text{cm}^{-1}$ )

	2247,5						
	-640,7	6882,0					
	197,1	-1812,3	11795,2				
	-523,2	569,1	-3329,4	16987,3			
	113,8	-1046,3	1126,8	-5126,0	22 458,2		
$(H_{ij})$	0,0	254,5	-1654,4	1870,3	-7163,8	28207,9	
	0,0	0,0	440,8	-2339,7	2799,7	-9417,1	34236,4
	0,0	0,0	0,0	673,4	-3095,1	3914,9	-11866,9
	0,0	0,0	0,0	0,0	952,3	-3915,1	5216,1

Diagonalizarea acestei matrice conduce la valorile și vectorii proprii. Pentru a obține convergența valorilor proprii către o valoare fixată se crește dimensiunea matricei ( $n$ ) după cum se vede din figura 7.26. Se obține :

$$\tilde{\nu}_0 = 2 143,0 \text{ cm}^{-1} \text{ cu } \psi_0 = 0,99 \psi_0^{(0)} + 0,15 \psi_1^{(0)} + 0,02 \psi_2^{(0)}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_1 = 6 257,9 \text{ cm}^{-1} \text{ cu } \psi_1 = & -0,15 \psi_0^{(0)} + 0,91 \psi_1^{(0)} + 0,37 \psi_2^{(0)} \\ & + 0,10 \psi_3^{(0)} + 0,07 \psi_4^{(0)} \end{aligned}$$

Aceasta corespunde următoarei expresii :

$$\tilde{\nu}_v = -4,7 + 4355,6 \left( r + \frac{1}{2} \right) - 120,4 \left( r + \frac{1}{2} \right)^2$$

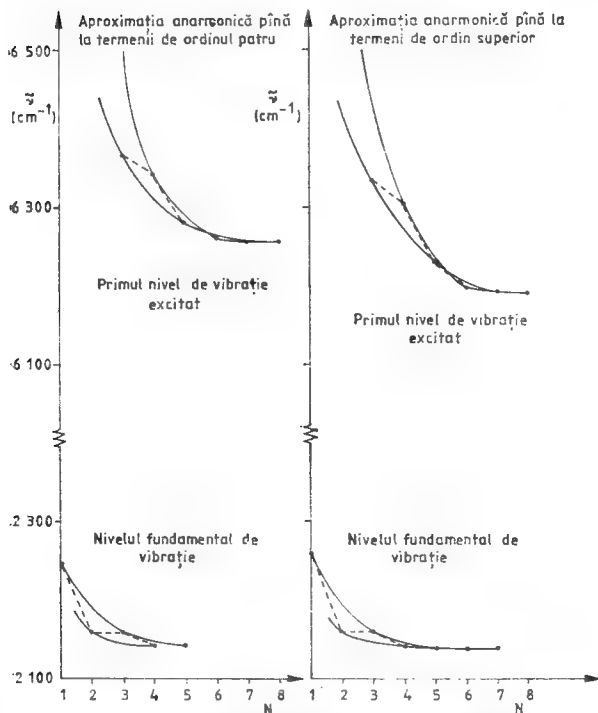


Fig. 7.26. — Convergența valorilor proprii în funcție de dimensiunea matricei de interacție.

O expresie similară se obține din rezultatele experimentale :

$$\tilde{\nu}_r = \omega_e \left( r + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( r + \frac{1}{2} \right)^2$$



Pentru  $H_2$ ,  $\omega_e = 4395 \text{ cm}^{-1}$  și  $\omega_e x_e = 117,9 \text{ cm}^{-1}$ .

În final „contaminarea” anarmonică se observă din figura 7.27 comparînd funcția de undă calculată ( $\psi_v$ ), cu contribuția armonică dominantă. Prin metoda precedentă s-au putut calcula anumite valori caracteristice pentru oscilație. Rezultatele sînt rezumate în tabelul 7.10.

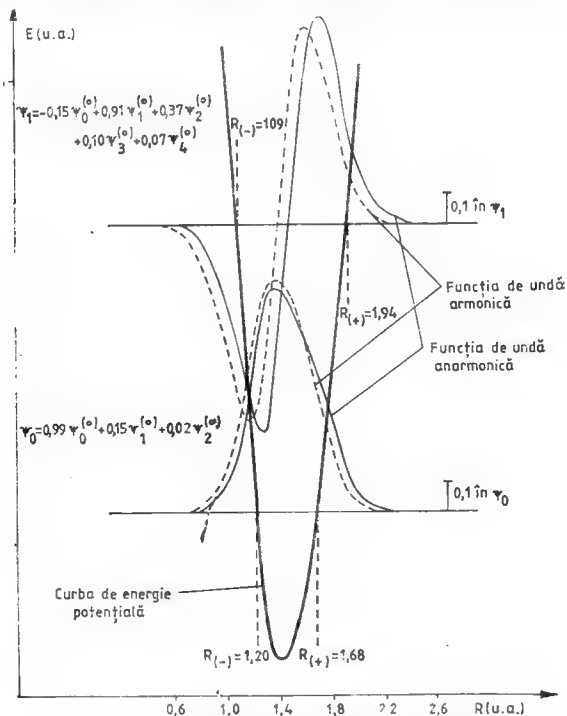


Fig. 7.27. — Funcția de undă de vibrație pentru molecula  $H_2$ .

Atît din figura 7.27, cit și din tabelul 7.10, se vede că mărimile caracteristice oscilatorului anarmonic sînt deplasate (cu  $\pm 0,05$  u.a. pentru  $v = 0$  și cu  $\pm 0,10$  u.a. pentru  $v = 1$ ) față de cel armonic.

Pe de altă parte, media pătratică a amplitudinii deplasării ( $SS'$ ) are aproximativ aceeași valoare ca deplasarea pătratică medie ( $\langle S^2 \rangle$ ), deoarece la 298,16 K nivelul de vibrație fundamental este singurul nivel ocupat.

Anumite caracteristici ale mișcării de vibrație a  $H_2$  în aproximația de oscilator armonic și anarmonic

	$v = 0$		$v = 1$	
	Armonic	Anarmonic	Armonic	Anarmonic
$R_{-1}$	1,17	1,20	0,99	1,09
$R_{0-1}$	1,63	1,68	1,81	1,94
$\langle R \rangle$	1,41	1,46	1,41	1,54
$\langle S_2 \rangle$	0,027	0,031	0,082	0,103
$SS'$	0,031	(caz armonic la 298,16 K)		

## 7.10. Tranziția de dipol electric în spectrul vibronic

Cea mai satisfăcătoare tratare a sistemelor ce includ atât radiații cât și materie este dată de Dirac [49].

Din cauza complexității acestei teorii vom prefera una mai simplă în care vor fi tratate numai absorbția și emisia indusă; legătura între aceste două fenomene și emisia spontană este dată de coeficienții Einstein [50].

### 7.10.1. Coeficientul Einstein

Să presupunem că un sistem molecular se caracterizează prin două nivele vibraționale nedegenerate,  $W_m$  (cel superior) și  $W_n$  (cel inferior). Frecvența radiației emisă sau absorbită va fi :

$$\nu_{mn} = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (7.286)$$

Să presupunem de asemenea că moleculele se găsesc într-un cimp de radiație, pentru care probabilitatea ca în unitatea de volum să existe radiații cu frecvența cuprinsă între  $\nu_{mn}$  și  $\nu_{mn} + d\nu$  este dată de funcția de densitate  $\rho(\nu_{mn})$ . Conform teoriei lui Planck, densitatea emisiei de radiație la temperatura  $T$  este :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} \quad (7.287)$$

Vom presupune acum că probabilitatea absorbției de radiație în unitatea de timp este :

$$B_{nm} \rho(\nu_{mn}) \quad (7.288a)$$

În mod similar, probabilitatea de emisie este :

$$A_{mn} + B_{mn} \varphi(\nu_{mn}) \quad (7.288b)$$

Coefficienții  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$  și  $B_{nm}$  sînt, respectiv, coeficienții Einstein pentru emisia spontană, emisia indusă și absorbție. Din distribuția statistică se știe că populațiile stărilor de energie  $m$  ( $N_m$ ) și  $n$  ( $N_n$ ) sînt corelate prin expresia :

$$\frac{N_n}{N_m} = e^{-(W_n - W_m)/kT} = e^{h\nu_{mn}/kT} \quad (7.289)$$

Dacă sistemul total, ce conține atît radiațiile cit și moleculele, este în echilibru, se poate scrie, considerînd (7.288),

$$N_n B_{nm} \varphi(\nu_{mn}) = N_m [A_{mn} + B_{mn} \varphi(\nu_{mn})] \quad (7.290)$$

Atunci :

$$\varphi(\nu_{mn}) = A_{mn} (B_{nm} e^{h\nu_{mn}/kT} - B_{mn})^{-1} \quad (7.291)$$

Deoarece ecuația (7.291) trebuie să fie identică cu ecuația (7.287) trebuie presupuse următoarele relații între coeficienții Einstein :

$$B_{mn} = B_{nm} \quad (7.292a)$$

$$A_{mn} = \frac{8\pi h \nu_{mn}^3}{c^3} B_{mn} \quad (7.292b)$$

### 7.10.2. Coeficientul de absorbție în infraroșu

Pentru obținerea spectrelor în infraroșu, o celulă de lungime  $l$ , ce conține un gaz absorbant este supusă unui fascicul paralel de radiații de intensitate  $I$ . Descreșterea intensității datorită absorbției se consideră proporțională cu intensitatea incidentă și cu stratul străbătut. Astfel, legea experimentală a absorbției este :

$$-dI = K I dl \quad (7.293)$$

în care  $K$  este coeficientul de absorbție.

Pe de altă parte, considerînd coeficienții Einstein, putem scrie pentru viteza de tranziție în unitatea de volum :

$$(B_{nm} N_n - B_{mn} N_m) \varphi(\nu_{mn}) \quad (7.294)$$

Deoarece  $B_{nm} = B_{mn}$ , se obține pentru o energie de tranziție  $h\nu_{mn}$  și pe unitatea de suprafață a secțiunii străbătute :

$$-dI = h\nu_{mn} B_{mn}(N_n - N_m) \rho(\nu_{mn}) dl \quad (7.295)$$

Intensitatea fluxului de radiații și densitatea sînt corelate prin :

$$I = c\rho \quad (7.296)$$

Atunci :

$$K = \frac{h\nu_{mn}}{c} B_{mn}(N_n - N_m) \quad (7.297)$$

Din mecanica statistică populațiile stărilor  $n$  și  $m$  ( $N_n$  și  $N_m$ ) sînt de forma :

$$N_n = \frac{N}{\Omega} e^{-W_n/kT} \quad (7.298)$$

în care :

$$\Omega = \sum_i e^{-W_i/kT}$$

$\Omega$  fiind funcția de partiție și  $N$  — numărul total de molecule din unitatea de volum.

### 7.10.3. Probabilități de tranziție

Să considerăm o moleculă într-o anumită stare inițială  $|A_0\rangle$  la momentul  $t_0$ . Conform principiului de superpoziție,  $|A_0\rangle$  poate fi considerată ca o combinație liniară a tuturor stărilor proprii posibile ale sistemului ( $i$ ) :

$$|A_0\rangle = \mathbf{a}_0 |i\rangle \quad (7.299)$$

Dacă sistemul este supus unui cîmp electromagnetic extern, hamiltonianul total al sistemului moleculă-cîmp va deveni dependent de timp ( $H(t)$ ). Cu toate acestea, el poate fi descompus în două părți : prima ( $E$ ) nu depinde explicit de timp, iar a doua este potențialul perturbator  $V(t)$ , dependent de timp și care determină interacția :

$$H(t) = E + V(t) \quad (7.300)$$

Deoarece principiul superpoziției trebuie respectat în orice moment, putem scrie :

$$|A_t\rangle = \mathbf{T} |A_0\rangle \quad (7.301)$$

în care  $\mathbf{T}$  este un operator liniar ce depinde numai de  $t$  și prezintă proprietatea :

$$\mathbf{T}^* \mathbf{T} = \mathbf{E} \quad (7.302)$$

( $\mathbf{T}^*$  fiind complex conjugată lui  $\mathbf{T}$ ). Operatorul  $\mathbf{T}$  este strins corelat cu  $V(t)$  și descrie ce se întâmplă în cazul unei interacții între moleculă și câmpul exterior. Conform principiului descompunerii spectrale, probabilitatea de a găsi molecula într-o stare proprie anumită  $|m\rangle$  este dată de pătratul coeficientului stării respective din dezvoltare. La orice moment de timp vom găsi :

$$P(|m\rangle) = |\langle m | A_t \rangle|^2 = |\langle m | \mathbf{T} | A_0 \rangle|^2 \quad (7.303)$$

Astfel probabilitatea de tranziție între stările  $|n\rangle$  și  $|m\rangle$  are forma :

$$P(n, m) = |\langle m | \mathbf{T} | n \rangle|^2 \quad (7.304)$$

Mai rămâne de exprimat relația între  $\mathbf{T}$  și  $H(t)$ . Trezind la cazul infinitesimal, prin  $t \rightarrow t_0$  :

$$\left( \frac{d|A_t\rangle}{dt} \right)_{t=t_0} = \lim_{t \rightarrow t_0} \frac{|A_t\rangle - |A_0\rangle}{t - t_0} = \left[ \lim_{t \rightarrow t_0} \left( \frac{\mathbf{T} - \mathbf{E}}{t - t_0} \right) \right] |A_0\rangle \quad (7.305)$$

Dacă înmulțim acest operator cu  $i\hbar$  și îl egalăm cu  $H(t)$  se obține :

$$i\hbar \frac{d|A_t\rangle}{dt} = H(t) |A_t\rangle$$

și

$$i\hbar \left( \frac{d\mathbf{T}}{dt} \right) |A_0\rangle = H(t) \mathbf{T} |A_0\rangle$$

relație valabilă pentru orice funcție ket  $|A_0\rangle$ , atunci :

$$i\hbar \left( \frac{d\mathbf{T}}{dt} \right) = H(t) \mathbf{T} \quad (7.306)$$

Deoarece  $H(t)$  conține numai o parte dependentă de timp ( $V(t)$ ), este mai folositor de a corela direct pe  $\mathbf{T}$  cu  $V$ . Definind  $\tau$  ca :

$$\tau = e^{iE(t-t_0)/\hbar} \mathbf{T} \quad (7.307)$$

ceea ce conduce prin diferențiere în raport cu timpul la :

$$i\hbar \left( \frac{d\tau}{dt} \right) = e^{iE(t-t_0)/\hbar} \left( i\hbar \frac{d\mathbf{T}}{dt} - E\mathbf{T} \right)$$

și reamintind ecuațiile (7.306) și (7.300), putem scrie :

$$i\hbar \left( \frac{d\tau}{dt} \right) = e^{iE(t-t_0)/\hbar} V(t) T \quad (7.308)$$

Definind acum  $\mathcal{V}(t)$  ca :

$$\mathcal{V}(t) = e^{iE(t-t_0)/\hbar} V(t) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} \quad (7.309)$$

ecuația (7.308) devine :

$$i\hbar \left( \frac{d\tau}{dt} \right) = \mathcal{V}(t) \tau \quad (7.310)$$

Observind că  $\tau$  și  $T$  sînt la fel de potrivite pentru determinarea probabilităților de tranziție,

$$\langle m | \tau | n \rangle = e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} \langle m | T | n \rangle$$

așa încît :

$$P(n, m) = |\langle m | \tau | n \rangle|^2 \quad (7.311)$$

este echivalentă cu ecuația (7.304).

Să presupunem acum că  $\mathcal{V}(t)$  este o cantitate mică comparativ cu  $E$  și să exprimăm pe  $\tau$  în forma :

$$\tau = \mathbf{E} + \tau_1 + \dots \quad (7.312)$$

(deoarece pentru  $\mathcal{V} = 0$ , s-ar obține  $\tau = 1$ ). Înlocuind o astfel de dezvoltare în expresia lui  $d\tau/dt$  din ecuația (7.310) și egalînd termenii de același ordin

$$i\hbar \frac{d\tau_1}{dt} = \mathcal{V}(t), \quad (7.313)$$

atunci

$$\tau_1 = \int_{t_0}^t d\tau_1 = -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{V}(t) dt. \quad (7.314)$$

Pentru multe probleme practice, această expresie de ordinul întâi este suficient de corectă ; probabilitatea de tranziție (7.311) ia forma (dacă  $m \neq n$ ) :

$$\begin{aligned} P(n, m) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \int_{t_0}^t \mathcal{V}(t) dt | n \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle m | \int_{t_0}^t e^{iE_m(t-t_0)/\hbar} \mathcal{V}(t) e^{-iE_n(t-t_0)/\hbar} dt | n \rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (7.315)$$

Vom neglija cimpul magnetic al radiației incidente și vom presupune că lungimea lui de undă este mare în comparație cu dimensiunile moleculare ( $1 \text{ \AA}$  este egal cu  $10^{-8} \text{ cm}$ ). Potențialul perturbator devine produsul scalar între momentul de dipol electric  $\mu$  și cimpul electric  $\mathcal{E}(t)$  :

$$V = \mu \cdot \mathcal{E} = \sum_x \mu_x \cdot \mathcal{E}_x \quad \forall \alpha = X, Y \text{ sau } Z \quad (7.316)$$

Deci, expresia probabilității de tranziție devine pentru orice deviație carteziană ( $\alpha$ ) :

$$P_\alpha(n, m) = \frac{1}{h^2} \left| \langle m | \mu_\alpha | n \rangle \int_0^t e^{i(E_m - E_n - \hbar\omega)t} \mathcal{E}_\alpha(t) dt \right|^2 \quad (7.317)$$

Conform electrodinamicii clasice, densitatea energiei de radiație de frecvență  $\nu = (E_m - E_n)/h$  în spațiu este :

$$\rho(\nu) = \frac{3}{2\pi} \left| \int_0^t e^{i\pi\nu(t-t_0)} \mathcal{E}_x(t) dt \right|^2 \quad (7.318)$$

Atunci :

$$P_\alpha(n, m) = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\langle m | \mu_\alpha | n \rangle|^2 \rho(\nu)$$

Considerind toate direcțiile din spațiu în același moment se obține următoarea expresie ce trebuie comparată cu ecuația inițială (7.288a) :

$$\begin{aligned} P(n, m) &= \frac{8\pi^3}{3h^2} (|\langle m | \mu_X | n \rangle|^2 + |\langle m | \mu_Y | n \rangle|^2 + \\ &+ |\langle m | \mu_Z | n \rangle|^2) \rho(\nu_{n,m}) = B_{n,m} \rho(\nu_{n,m}) \end{aligned} \quad (7.319)$$

În acest moment, putem să calculăm coeficientul  $B$  folosind ecuația (7.319), dacă putem calcula integralele momentului dipolar de tranziție  $\langle m | \mu_\alpha | n \rangle$ . Acesta este scopul paragrafului următor. Coeficienții de absorbție sînt corelați cu măsurătorile de infraroșu prin ecuațiile (7.293) și (7.297) și putem scrie [51] :

$$K = \frac{8\pi^3}{3ch} \nu_{nm} \sum_\alpha |\langle m | \mu_\alpha | n \rangle|^2 (N_n + 1) \quad (7.320a)$$

Cu toate acestea este mai practic să tratăm coeficienții Einstein ca o constantă pentru o linie din infraroșu dată. Astfel vom scrie pentru coeficientul de absorbție total al liniei [51]:

$$\int_{\nu, n \rightarrow o} K(\nu) d\nu = \frac{8\pi^3}{3ch} \nu_{mn}(N_n - N_m) \sum_x |\langle m | \mu_x | n \rangle|^2 \quad (7.320b)$$

#### 7.10.4. Reguli de selecție pentru vibrație

Intensitățile tranzițiilor de dipol electric între stările  $n$  și  $m$  depind de valorile integralelor:

$$\langle n | \mu_x | m \rangle = \int \Psi_n^* \mu_x \Psi_m dT \quad \forall x = X, Y \text{ sau } Z.$$

Se poate afirma că funcția de undă totală se poate aproxima printr-un simplu produs de funcții electronice, de vibrație, de rotație și de translație:

$$\Psi_n = \psi_E \cdot \psi_V \cdot \psi_R \cdot \psi_T \quad (7.321)$$

În cazul de față, funcția electronică poate fi ignorată. Deoarece momentul de dipol nu depinde de originea aleasă, funcția de translație poate fi factorizată. Pentru o moleculă în rotație, componentele momentului de dipol ( $\mu_x, \mu_y, \mu_z$ ) într-un sistem de coordonate ( $XYZ$ ) fix în spațiu (SF) pot fi exprimate în raport cu componentele într-un sistem ( $xyz$ ) fixat pe moleculă (body-fixed = BF), folosind cosinuşii directori ( $\phi$ ) ce leagă perechile de axe:

$$\mu_X = \phi_{Xx}\mu_x + \phi_{Xy}\mu_y + \phi_{Xz}\mu_z$$

$$\mu_Y = \phi_{Yx}\mu_x + \phi_{Yy}\mu_y + \phi_{Yz}\mu_z$$

$$\mu_Z = \phi_{Zx}\mu_x + \phi_{Zy}\mu_y + \phi_{Zz}\mu_z$$

sau în notație matriceală:

$$\boldsymbol{\mu}_{SF} = \boldsymbol{\Phi} \boldsymbol{\mu}_{BF} \quad (7.322)$$

Atunci integrala  $\langle n | \mu_x | m \rangle$  devine:

$$\langle n | \mu_{SF} | m \rangle = \int \psi_n^* \psi_V \psi_R d\tau_V \int \psi_R^* \boldsymbol{\Phi} \psi_m d\tau_R \int \psi_n^* \mu_{BF} \psi_m d\tau_n \quad (7.323)$$

Deoarece setul de funcții de translație este ortonormal, tranziția se va anula cu excepția cazului în care numerele cuantice inițial și final de translație sînt identice. Partea rămasă din ecuația precedentă conduce la regulile de selecție de rotație și vibrație.



Momentul de dipol în sistemul molecular  $\mu_{\text{RF}}$  nu este constant în timpul vibrației moleculei.

Pentru a ține cont de aceasta se dezvoltă  $\mu$  în serie Taylor :

$$\mu_{\text{RF}} = \mu_{\text{RF}}^0 + (\nabla \mu_{\text{RF}})_0 \mathbf{S} + \frac{1}{2} \mathbf{S}' (\nabla \nabla' \mu_{\text{RF}})_0 \mathbf{S} + \dots \quad (7.324)$$

în care  $(\nabla \mu_{\text{RF}})_0$  și  $(\nabla \nabla' \mu_{\text{RF}})_0$  reprezintă vectorul derivată întâi și matricea, derivata a doua, a momentului  $\mu$  pentru geometria de echilibru ( $\mathbf{S} = \mathbf{0}$ ) în raport cu coordonatele de deplasare interne  $\mathbf{S}$  (ecuația (7.138)). Este posibil de asemenea de a exprima pe  $\mu$  în raport cu coordonatele normale  $\mathbf{Q}$  folosind transformarea (7.159),  $\mathbf{S} = \mathbf{LQ}$  :

$$\mu_Q = \mu_{\text{RF}}^0 + (\nabla \mu_{\text{RF}})' \mathbf{LQ} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}' \mathbf{L}' (\nabla \nabla' \mu_{\text{RF}}) \mathbf{LQ} + \dots$$

$$\text{sau} \quad \mu_Q = \mu^{(0)} + \mu^{(1)} \mathbf{Q} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}' \mu^{(2)} \mathbf{Q} + \dots \quad (7.325)$$

dacă

$$\mu^{(1)} = (\nabla \mu_{\text{RF}})' \mathbf{L}$$

și

$$\mu^{(2)} = \mathbf{L}' (\nabla \nabla' \mu_{\text{RF}}) \mathbf{L}$$

După cum am văzut înainte, funcția de undă de vibrație  $\psi_v$  pentru un oscilator poliatomic armonic este dată de (ecuația (7.254 a)) :

$$\psi_v(Q_1 \dots Q_i \dots) = \Pi_i \psi_{v_i}^0(Q_i)$$

Partea vibrațională  $\langle n | \mu | m \rangle_v$  a integralei este :

$$\begin{aligned} \langle n | \mu | m \rangle_v &= \mu^0 \Pi_i \langle V_{i,n} | V_{i,m} \rangle + \sum_k \mu_k^{(1)} (\langle V_{i,n} | Q_k | V_{k,m} \rangle \prod_{i \neq k} \langle V_{i,n} | V_{i,m} \rangle) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_k \mu_{kk}^{(2)} (\langle V_{k,n} | Q_k^2 | V_{k,m} \rangle \prod_{i \neq k} \langle V_{i,n} | V_{i,m} \rangle) + \\ &+ \sum_{\substack{k,l \\ i \neq l}} \mu_{kl}^{(2)} (\langle V_{k,n} | Q_k | V_{l,m} \rangle \times \langle V_{l,n} | Q_l | V_{l,m} \rangle \prod_{i \neq k,l} \langle V_{i,n} | V_{i,m} \rangle) + \dots \end{aligned} \quad (7.326)$$

Dacă oscilatorul  $i$  în stările  $n$  și  $m$  este caracterizat de numerele cuantice  $V_{i,n} = v_i'$  și  $V_{i,m} = v_i''$  (cu  $v_i' < v_i''$ ), atunci rezolvarea integralelor în raport cu funcțiile de vibrație dă : (vezi tabelul 7.8) :

$$\begin{aligned} \langle v_i' | v_i'' \rangle &= \delta_{v_i'', v_i'+1} \\ \langle v_i' | Q | v_i'' \rangle &= \left[ \frac{\hbar(v_i' + 1)}{2\omega_i} \right]^{1/2} \delta_{v_i'', v_i'+1} \\ \langle v_i' | Q^2 | v_i'' \rangle &= \left[ \frac{\hbar(v_i' + 2)(v_i' + 1)}{2\omega_i} \right]^{1/2} \delta_{v_i'', v_i'+2} \end{aligned}$$

Conform acestor rezultate, tranzițiile pot apărea numai în următoarele cazuri :

a) Dacă toate numerele cuantice de vibrație pentru starea inițială și finală sînt egale cu excepția unuia singur care corespunde modului normal de vibrație  $i$ , așa încît  $v_i'' = v_i' + 1$ , atunci :

$$\langle n' | \mu | m \rangle_v = \mu^{(1)}_i \sqrt{\left[ \frac{(v_i' + 1)\hbar}{2\omega_i} \right]} \quad (7.327a)$$

Frecvența asociată va fi dată în aproximația armonică de :

$$\nu_{nm} = \frac{W_{v_i''} - W_{v_i'}}{\hbar} = \nu_i, \quad (7.327b)$$

și se numește frecvență fundamentală.

(b) Dacă toate numerele cuantice de vibrație în starea inițială și finală sînt identice, cu excepția unuia singur ce corespunde modului de vibrație  $i$  astfel încît  $v_i'' = v_i' + 2$ , atunci :

$$\langle n | \mu | m \rangle_v = \mu^{(2)}_i \sqrt{[(v_i' + 2)(v_i' + 1)]} \frac{\hbar}{2\omega_i} \quad (7.328a)$$

Frecvența asociată va fi dată în aproximația armonică de :

$$\nu_{nm} = 2\nu_i \quad (7.328b)$$

și se va numi o armonică superioară.

(c) Dacă toate numerele cuantice de vibrație în starea inițială și finală sînt egale, exceptînd două care corespund modurilor de vibrație  $i$  și  $j$ , așa încît  $v_i'' = v_i' + 1$  și  $v_j'' = v_j' + 1$ , atunci :

$$\langle n | \mu | m \rangle = \mu^{(2)}_{ij} \sqrt{\left[ \frac{(v_i' + 1)(v_j' + 1)}{\omega_i \omega_j} \right]} \frac{\hbar}{2} \quad (7.329a)$$

În aproximația armonică frecvența asociată va fi :

$$\nu_{nm} = \nu_i + \nu_j \quad (7.329b)$$

și se numește o frecvență de combinație.

Generalizarea pentru cazul oscilatorului anarmonic se face ușor. Dezvoltînd funcția de vibrație  $\psi_v$  ca o combinație de funcții armonice ( $\psi_{vi}^0$ ) :

$$\psi_v(Q) = \sum_p C_{pe} \left[ \prod_i \psi_{vi}^0(Q_i) \right]$$

integrala  $\langle n|\mu|m\rangle_V$  se poate scrie ca :

$$\langle n|\mu|m\rangle = \sum_i \sum_j C_i C_{jm} \left( \left\langle \prod_i \psi_{V,i,n}^0 \left| \mu \right| \prod_i \psi_{V,i,m}^0 \right\rangle \right) \quad (7.330)$$

ceea ce corespunde unei sume duble efectuate asupra integralelor definite anterior pentru cazul armonic.

Ecuațiile (7.327) - (7.330) arată că tranzițiile de dipol electric, active în infraroșu, pot fi clasificate în două grupe :

(a) Acelea care apar pentru valori diferite de zero a derivatelor momentului de dipol.

(b) Acelea pentru care se găsește atît valori diferite de zero ale derivatelor, cît și contribuții anarmonice.

Cele mai intense linii în infraroșu sînt cele din prima categorie, datorate termenului  $\mu^{(1)}$  (ecuația (7.327)). Ele pot fi numite linii armonice de ordinul întâi ; regula de selecție asociată este bine cunoscută :

$$\Delta v = m - n = 1 \quad (7.331)$$

### 7.10.5. Derivatele momentului de dipol

Pentru a calcula un spectru în infraroșu nu a mai rămas decît calculul derivatelor momentului de dipol ( $\mu^{(1)}$  și  $\mu^{(2)}$ ) ce apar în (7.325) sau (7.324). În general este preferabil de a evalua aceste integrale în raport cu coordonatele interne  $S$  (7.324) decît în raport cu coordonatele normale  $Q$  (7.325). O astfel de derivate se poate face numeric [53]. În acest caz planificarea experimentală, explicată anterior, dă rezultate de încredere [54]. Primele derivate ale momentului de dipol pot fi evaluate și analitic (în general, folosind coordonate carteziene). Aceste derivate pot fi definite [55] (după cum s-a procedat anterior pentru matricea constantelor de forță) prin relația :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial X_i} = \frac{\partial \mu_i}{\partial X_k(a)} = - \left[ \frac{\partial^2 E(\mathcal{E}, X)}{\partial \mathcal{E}_k \partial X_k(a)} \right]_{\mathcal{E}=0; X=a} \quad (7.332)$$

în care  $X$  reprezintă coordonata carteziană  $i$  a sistemului chimic de interes sau coordonata carteziană  $h(x, y$  sau  $z)$  a atomului  $a$ , și  $\mathcal{E}$  este energia totală a moleculei în cîmpul electric  $\mathcal{E}$  cu componentele  $\mathcal{E}_x, \mathcal{E}_y, \mathcal{E}_z$ .

Expresia generală a hamiltonianului într-un cîmp electric constant (se neglijează în această aproximație contribuția gradientului de cîmp) se poate scrie ca [56] :

$$H = H^0 + \sum_n \mathbf{r}_n \mathcal{E} + \sum_N Z_N \mathbf{R}_N \mathcal{E} \quad (7.333)$$

în care  $H^0$  reprezintă hamiltonianul neperturbat ( $H = H^0$  pentru  $\mathcal{E} = 0$ ). Partea hamiltonianului ce conține cîmpul electric poate fi considerată ca o perturbare relativă a lui  $H^0$  și conține două părți :

(a) Prima descrie interacția între cîmpul electric și distribuția electronică ( $\mathbf{r}$  reprezintă coordonatele carteziene electronice).

(b) Partea a doua descrie interacția între câmpul electric și sarcinile nucleare ( $\mathbf{R}$  reprezintă coordonatele carteziene nucleare).

Folosind aceeași metodă Hartree-Fock perturbatională cuplată descrisă în paragraful 7.3.1.2 pentru matricea constantelor de forță se găsește ușor valorile medii pentru  $\partial X_h / \partial X_h(a)$  [55, 57]

$$\frac{\partial \mu}{\partial X_i} - \frac{\partial \mu_h}{\partial X_f(a)} = -2 \sum_i^{\text{oc}} \langle \varphi_i | X_f | \varphi_i \rangle^{X_h} - 4 \sum_i^{\text{oc}} \sum_j^{\text{virt}} \langle \varphi_i | X_f | \varphi_j \rangle U_{ji}(e_h) + Z_a \quad (7.334)$$

Cu aceste valori și, folosind ecuațiile (7.144) și (7.159), putem deduce :

$$\mu^{(1)} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) = (\mathbf{AL})' \left( \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{X}} \right) \quad (7.335)$$

## Bibliografie

1. G. Reckinger, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain (1983).
2. M. T. Nguyen, M. Sana, G. Leroy, K. L. Dignani, A. F. Hegarty, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 573 (1980).
3. J. L. Villaveces, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain, 1981.
4. J. W. Melver Jr, A. Komornicki, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
5. J. N. Murrel, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 371 (1968).
6. M. Sana, *Internat. J. Quantum Chem.*, **19**, 139 (1981).
7. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975); A. Tachibana, K. Fukui, *Theoret. Chim. Acta*, **49**, 821 (1978), **51**, 189, 275 (1979); M. Sana, G. Reckinger, G. Leroy, *Theoret. Chim. Acta*, **58**, 145 (1981).
8. P. J. Kuntz, in *Molecular Collisions* (Ed. H. Miller), Part B, Plenum Press, 1976, Cap. 2, p. 74.
9. R. E. Stanton, J. W. Melver Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3632 (1975).
10. J. N. Murrel, K. J. Laidler, *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 371 (1968).
11. P. Pulay, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969).
12. S. Bratoz, *Colloque Internationaux du CNRS*, **32**, 287 (1958).
13. H. B. Schlegel, in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia and R. Daudel), Vol. 67, Reidel, 1981, p. 128; J. D. Goddard, in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Vol. 67, Reidel, 1981, p. 161.
14. P. Swanstrom, K. Thomsen, P. B. Yde, *Mol. Phys.*, **20**, 1135 (1971).
15. J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968); vezi P. Swanstrom, K. Thomsen, P. B. Yde, *Mol. Phys.*, **20**, 1135 (1971); K. Thomsen, P. Swanstrom, *Mol. Phys.*, **26**, 735 (1973).
16. G. E. P. Box, *Biometrics*, **10**, 16 (1954).
17. G. E. P. Box, J. S. Hunter, *Ann. of Math. Stat.*, **28**, 195 (1957).
18. M. Sana, *Theoret. Chim. Acta*, **60**, 543 (1982).
19. W. Spendley, G. R. Hest, F. R. Himsforth, *Technometrics*, **4**, 41 (1962); W. Spendley, in *Symposium of the Institute of Mathematics and its Applications* (Ed. R. Fletcher), Hoswell, 1968, Cap. 16, p. 259; V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, MIR, 1974, p. 226.
20. H. O. Hartley, *Biometrics*, **15**, 611 (1959).
21. V. Kafarov, *Méthodes Cybernétiques et Technologie Chimique*, MIR, 1974, p. 211.
22. J. M. Lucas, *Technometrics*, **16**, 561 (1974).
23. R. J. Hader, S. H. Park, *Technometrics*, **20**, 413 (1978).
24. D. H. Doehlert, V. L. Klee, *Discrete Math.*, **2**, 309 (1972).

25. D. A. Gardiner, A. H. E. Grandage, R. J. Hader, *Ann. Math. Stat.*, **30**, 1082 (1959); N. R. Draper, *Technometrics*, **31**, 865, 875 (1960), **32**, 910 (1961); P. J. Thaker, M. N. Das, *J. Ind. Soc. Agric. Stat.*, **13**, 218 (1961); N. R. Draper, *Technometrics*, **4**, 219 (1962).
26. R. Fletcher, M. J. D. Powell, *Computer J.*, **6**, 163 (1963); D. Poppinger, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 332 (1975); J. Pacir, *Czechoslovak Chem. Comm.*, **40**, 2726 (1975).
27. K. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, 1 (1980).
28. J. A. Nelder, R. Mead, *Computer J.*, **7**, 308 (1965); S. L. Morgan, S. N. Deming, *Anal. Chem.*, **46**, 1170 (1974).
29. K. Müller, L. D. Brown, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 75 (1979).
30. D. H. Doehleri, *Appl. Stat.*, **19**, 231 (1970).
31. H. B. Schlegel, in *Computational Theoretical Organic Chemistry* (ed. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Reidel, Dordrecht, 1981, p. 129.
32. M. J. D. Powell, *Comp. J.*, **7**, 155 (1964); **7**, 303 (1965).
33. M. J. D. Powell, *Computer J.*, **7**, 155 (1964).
34. D. M. Bishop, M. Randic, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2480 (1966).
35. H. B. Schlegel, S. Wolfe, F. Bernardi, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3632 referințele 1-10 (1975); P. Pulay, G. Fogarasi, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3999 (1981).
36. P. G. Mezey, M. R. Pieterse, I. G. Csizmadia, *Can. J. Chem.*, **55**, 2041 (1977).
37. R. C. Weast, S. M. Selby, in *Handbook of Chemistry and Physics*, 47th ed., The Chemical Rubber Co (1966-67).
38. E. B. Wilson Jr., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1047 (1939).
39. B. L. Crawford Jr., W. H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, **19**, 141 (1951).
40. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Chap. 4, p. 54.
41. S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, 1972, Cap. 1, p. 29.
42. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Cap. 11; G. O. Sorensen, in *Molecular Structures and Vibrations* (Ed. S. J. Cyvin), Elsevier, 1972, Cap. 2, p. 32.
43. E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Cap. 11, p. 282.
44. H. B. Schlegel, J. D. Goddard, *Computational Theoretical Organic Chemistry* (Eds. I. G. Csizmadia, R. Daudel), Reidel, 1981, pp. 155 și 168.
45. S. D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, 1972.
46. D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 280 (1931); H. H. Nielsen, *Phys. Rev.*, **38**, 1432 (1931); L. Pauling, E. B. Wilson Jr., in *Introduction to Quantum Mechanics*, Int. Stud. Ed., 1935; D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **12**, 175 (1940); G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, Van Nostrand-Reinhold, 1950, Cap. 2, p. 61.
47. F. Block, *Z. Phys.*, **74**, 295 (1932); R. W. James, *Physik Z.*, **33**, 737 (1932); S. J. Cyvin, *Spect. Chim. Acta*, **10**, 828 (1959).
48. M. Sana, *Rapport d'Activité Scientifique du GECAM, CECAM*, 1978, p. 176.
49. P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford Press, 1958, Cap. 8, p. 168.
50. L. Pauling, E. B. Wilson Jr., *Introduction to Quantum Mechanics*, Int. Stud. Ed., 1935, Cap. XI.
51. R. Daudel, S. Bratoz, *Cah. Phys.*, **75**, 1 (1956).
52. J. H. Van Vleck, V. Weisskopf, *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 227 (1945); W. Heitler, *Quantum Theory of Radiation*, Oxford, 1954; E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, 1955, Cap. 7.
53. P. Pulay, G. Fogarasi, J. E. Boggs, *J. Chem. Phys.*, **74**, 3999 (1981).
54. M. Sana, G. Leroy, *Theochem.*, **76**, 259 (1981).
55. K. Thomsen, P. Swanstrom, *Mol. Phys.*, **26**, 735 (1976).
56. T. P. Das, R. Bersohn, *Phys. Rev.*, **115**, 897 (1959).
57. J. Gerratt, M. Mills, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1719 (1968).

## Procesul chimic de coliziune

### 8.1. Suprafețele de energie potențială orientate dinamic

Suprafața de energie potențială este o funcție de  $3N - 6$  coordonate interne, unde  $N$  reprezintă numărul de atomi. Coordonatele interne ( $s$ ) alese spre a descrie suprafața de energie potențială, pot fi, pentru ușurință, diferite de cele folosite în procesul dinamic ( $q$ ). Deoarece vrem să dispunem de energia potențială ( $V(q)$ ) și de derivatele de ordinul întâi ale acesteia ( $\partial V / \partial q$ ) pentru orice configurație nucleară, cel mai simplu mod este de a construi o suprafață analitică de energie potențială  $V(s)$  care este continuă și diferențiabilă, în orice punct. Mai mult, admitem că avem la dispoziție relațiile care leagă sistemele de coordonate  $s$  și  $q$ :

$$s = s(q) \quad (8.1)$$

Astfel, pentru fiecare valoare a lui  $q$ , putem calcula pe  $s$  și pe  $V(s)$ . Folosind regula de derivare a funcțiilor compuse, derivatele de ordinul întâi ale lui  $V$  se leagă prin:

$$\frac{\partial V}{\partial q_i} = \sum_j \frac{\partial V}{\partial s_j} \frac{\partial s_j}{\partial q_i}$$

sau matriceal

$$(\mathbf{V}_q V) = (\mathbf{V}_s s') [\mathbf{V}_s V(s)] \quad (8.2)$$

Oricare ar fi sistemul de coordonate  $s$ , este evident că obținerea unei suprafețe analitice este o problemă foarte migăloasă. Nu intenționăm să facem un studiu al potențialelor analitice ci, mai degrabă, să prezentăm câteva trăsături generale ale acestei probleme.

### 8.2. Curbele de energie potențială pentru molecule diatomice

Soluția ecuației Schrödinger, independentă de timp, în aproximația Born-Oppenheimer conduce la o funcție de energie tabelată. În cazul unei molecule diatomice, avem numai o singură coordonată internă, distanța interatomică  $r$ . Au fost propuse câteva funcții de interpolare care să

corespundă curbei teoretice. Redăm, în continuare, pe cea mai frecvent folosită :

$$a) \quad \hat{V}(r) = \sum_{j=0}^l C_j e^{-j\alpha(r-r_e)} \quad (8.3)$$

unde  $r_e$  este distanța de echilibru,  $C_0$  este energia formei dissociate  $V(\infty)$  și  $\sum_j C_j$  este energia de echilibru  $V(r_e)$ .

Un asemenea set cu bază exponențială constituie numai o generalizare a binecunoscutei funcții Morse ( $k = +1$ ) sau a funcției anti-Morse ( $k = -1$ ) [1] :

$$\hat{V}(r) = D_e(1 - ke^{-\alpha(r-r_e)})^2 = D_e - k \cdot 2D_e e^{-\alpha(r-r_e)} + D_e e^{-2\alpha(r-r_e)} \quad (8.4)$$

O astfel de fitare este satisfăcătoare exceptînd distanțele interatomice intermediare (vezi figura 8.1). O soluție alternativă și mai exactă a fost propusă de Mohammad [2] utilizînd funcțiile hiperbolice :

$$\hat{V}(r) = A \operatorname{th} \left( \frac{r^m}{d} \right) - kC \operatorname{sech}^2 \left( \frac{r^m}{d} \right) \quad (8.5)$$

cu

$$C = \frac{V(r_e)}{[1 - \operatorname{th}(r_e^m/d)]^2}$$

$$A = -2C \operatorname{th} \left( \frac{r_e^m}{d} \right)$$

$$m = \alpha + \beta \Delta^{1/2} + \gamma \Delta$$

$$\Delta = r_e \left[ \frac{(1/2) \operatorname{th}^2(r_e^m/d)}{2V(r_e)} \right]$$

$k = \pm 1$  după cum  $V(r)$  este funcție liantă sau neliantă

$$b) \quad \hat{V}(r) = \sum_{j=0}^l C_j \frac{1}{r^j} \quad (8.6)$$

O asemenea concordanță este în mod special interesantă, deoarece conduce la o expresie liniară ai cărei coeficienți  $C_j$  se pot obține folosind o metodă de regresie. Mai mult, un set de bază care conține aproximativ 13 termeni ( $l = 12$ ) ne permite să atingem, pe tot domeniul, o precizie mai bună decît  $0,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (vezi figura 8.1). Contrar dezvoltării exponențiale, termenul  $(1/r)$  tinde spre infinit cînd  $r$  devine zero. Acest tip de funcție nu este adecvată reproducerii energiei potențiale pentru distanțe interatomice mici.

c) Funcțiile *spline* de gradul al treilea [3]. Domeniul spațiului ce urmează a fi fitat printr-o funcție analitică se împarte în  $k - 1$  intervale

$\{[r_i, r_{i+1}], \forall i = 1, k-1\}$  pentru  $k$  energii calculate ( $V_i, \forall i = 1$  la  $k$ ). În fiecare interval folosim următorul polinom de gradul al treilea :

$$S_i(x) = a_i x^3 + b_i x^2 + c_i x + d_i \quad 1 \leq i < k \quad (8.7)$$

cu

$$x = \frac{r - r_i}{r_{i+1} - r_i}$$

unde  $r_i \leq r < r_{i+1}$  și  $0 \leq x < 1$ .

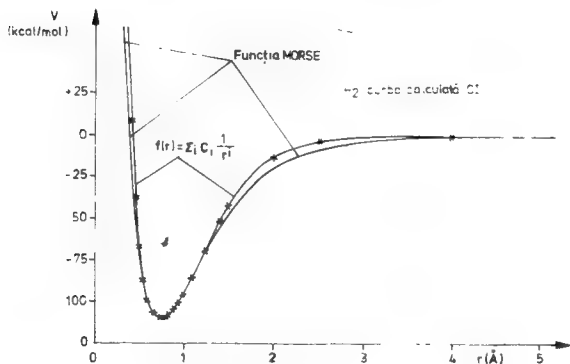
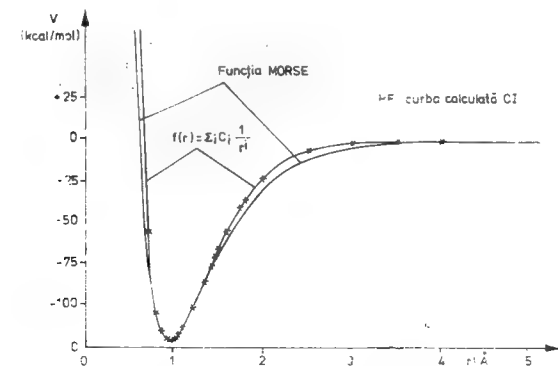


Fig. 8.1.—Fiterarea analitică a curbelor de disociere ale moleculelor de  $H_2$  și  $HF$  în aproximația CI.



Derivatele asociate în raport cu  $r$  sint :

$$S'_i(x) = \frac{3a_i x^2 + 2b_i x + c_i}{r_{i+1} - r_i} \quad (8.8a)$$

$$S''_i(x) = \frac{6a_i x + 2b_i}{(r_{i+1} - r_i)^2} \quad (8.8b)$$

$$S'''_i(x) = \frac{6a_i}{(r_{i+1} - r_i)^3} \quad (8.8c)$$

Disponem de  $4(k-1)$  coeficienți independenți ( $a_1, b_1, c_1, d_1, \dots, a_{k-1}, b_{k-1}, c_{k-1}, d_{k-1}$ ) care sint folosiți în asemenea mod încît energia și derivatele sint continue, cînd trecem dintr-un interval într-altul. Dezvoltarea de tip *spline* va fi univoc definită dacă vom cunoaște valorile potențialului pentru  $k$  puncte corespunzătoare celor  $k-1$  intervale și dacă vom ști prima derivată a potențialului în raport cu distanța interatomică (sau o valoare aproximativă) pentru cele două limite ale domeniului de fitare ( $r_1$  și  $r_k$ ). Ilustrarea funcțiilor *spline* sint date în figura 8.2.

Această metodă de interpolare este, cu siguranță, cea mai exactă, dar necesită între 25 și 30 de puncte pentru a avea o funcție de interpolare neoscilantă (în special pentru distanțele mari). S-a arătat că această metodă poate reproduce, local, comportarea unei dezvoltări polinomiale de gradul al șaptelea, în jurul poziției de echilibru [14].

$$d) \quad \hat{V}(r) = \sum_{i=0}^l C_i r^i \quad (8.9)$$

Această dezvoltare dă rezultate corecte, fără a include termeni de grad prea ridicat, dacă limităm aria de interes [5] (vezi paragraful 7.9). Problema fitării pare să fie liniară și atinge o valoare finită a potențialului pentru  $r$ .

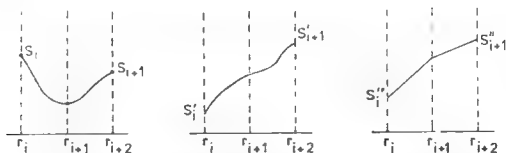


Fig. 8.2. — Reprezentarea funcțiilor cubice *spline* și a derivatelor lor pentru două intervale consecutive.

Cu toate acestea, convergența ei devine o problemă de lucru dificilă, în regiunea de disociere a moleculei unde potențialul tinde asimptotic către o valoare constantă. De fapt, seria Dunham nu poate să convergă

mai departe de  $2 r_e$ , așa cum au arătat Beekel și Engelke [6]. S-a propus o îmbunătățire a dezvoltării (8.9) folosindu-se transformarea Euler [7] sau aproximații Padé [8].

e) Alte abordări pe baza aproximațiilor Padé [9] sau a fracțiilor continue [10] reprezintă metode utile în extrapolarea datelor și în tratarea problemelor în care trebuie evitată intersectarea curbelor.

### 8.3. Suprafețe de potențial pentru molecule triatomice

#### 8.3.1. Suprafețe de cîte doi atomi în moleculă (DIM) și procedee înrudite (LEPS)

Obținerea unei forme analitice exacte pentru suprafețele de energie potențială în moleculele triatomice este într-o oarecare măsură dificilă. Metoda DIM se bazează pe ecuația lui London [11]. Pentru un sistem triatomic, cînd stările celor trei atomi sînt toate  $^2S$ , putem scrie

$$\hat{V}(r_1 r_2 r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 + (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1 J_2 - J_1 J_3 - J_2 J_3)^{1/2} \quad (8.10)$$

în care

$$Q_i = \frac{{}^1V_i(r_i) + {}^3V_i(r_i)}{2}$$

$$J_i = \frac{{}^1V_i(r_i) - {}^3V_i(r_i)}{2}$$

unde  ${}^1V_i(r_i)$  este o funcție de potențial Morse și  ${}^3V_i(r_i)$  este o funcție de potențial anti-Morse. Pentru perechea  $i$  de atomi :

$${}^1V_i(r_i) = D_{e,i} [1 - e^{-\alpha_i(r_i - r_{e,i})}]^2 - 1]$$

$${}^3V_i(r_i) = D_{e,i} [(1 + e^{-\alpha_i(r_i - r_{e,i})})^2 - 1]$$

unde distanțele interatomice  $r_1, r_2, r_3$  sînt reprezentate mai jos :



O asemenea funcție este utilă pentru a construi o suprafață semi-empirică de potențial. Dacă se cere numai suprafața de potențial pentru starea fundamentală, pentru reprezentarea curbei asimptotice sînt folosite de obicei funcțiile diatomice  ${}^1V_i(r_i)$ , iar pentru reprezentarea suprafeței în regiunile de interacție, funcțiile  ${}^3V_i(r_i)$ .

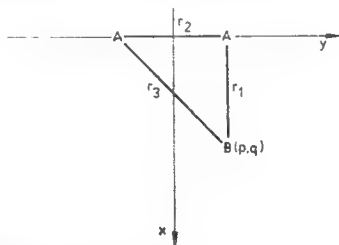
Un asemenea procedeu este denumit procedeu LEPS (LEPS de la London-Eyring-Polanyi-Sato). Au fost efectuate multe calcule folosind această aproximație [12]. Cu toate acestea, cînd se fitează o suprafață *ab initio* sau CI, eroarea standard atinge adesea o valoare pînă la 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Deoarece dispunem de un set de parametri neliniari ajustabili (cel mult 18 parametri independenți, cînd cei 3 atomi sînt diferiți), se poate sugera utilizarea funcțiilor LEPS modificate [13]. Este ușor să se îmbunătățească mai întîi părțile diatomice sau funcțiile Morse ( $[^1V_i(r_i)]$ ) prin curbe diatomice mai bune sau mai flexibile (ecuațiile (7.3) și (7.9)). În acest fel poate fi garantată comportarea asimptotică a suprafeței de energie potențială. Potențialul de interacție triatomic poate fi îmbunătățit pe două căi diferite. În primul rînd putem utiliza funcții analitice mai flexibile pentru curba anti-Morse ( $[^3V_i(r_i)]$ ) și în cele din urmă rămîne totdeauna posibil să se mărească funcția de bază LEPS printr-o funcție de corecție:

$$\hat{V}(r) = \text{LEPS}(r_1 r_2 r_3) + f(r_1 r_2 r_3) \quad (8.11)$$

Este necesar să fie reamintit că funcțiile anti-Morse cit și cele de corecție trebuie să tindă repede spre zero odată cu creșterea lui  $\{r_i\}$  pentru a păstra comportarea asimptotică. Funcția reziduală  $f(r_1 r_2 r_3)$  poate fi aleasă ca o dezvoltare de forma

$$f(r_1 r_2 r_3) = V(r_1 r_2 r_3) - \text{LEPS}(r_1 r_2 r_3) = \sum_i C_i \varphi_i(r_1 r_2 r_3) \quad (8.12)$$

Avantajul acestui tip de dezvoltare este caracterul liniar în  $C$  care permite utilizarea metodei de fitare cu cele mai mici pătrate (a se vedea paragraful 7.3.2.). Setul de bază ( $\{\varphi_i(r_1 r_2 r_3)\}$ ) trebuie ales în așa fel încît să se țină seama de proprietățile de simetrie ale suprafeței care se fitează. Această problemă apare dacă doi sau trei dintre atomi sînt identici. În schema următoare se definesc coordonatele utilizate pentru a analiza problema simetriei:



$p$  și  $q$  sînt coordonatele carteziene ale lui  $B$ :

$$r_1^2 = p^2 + \left(q - \frac{r_2}{2}\right)^2$$

$$r_3^2 = p^2 + \left(q + \frac{r_2}{2}\right)^2$$

Cele două elemente de simetrie (unul pentru  $x$  și unul pentru  $y$ ) reduc calculul cu un factor patru.

Trebuie îndeplinite următoarele condiții :

a) Potențialul trebuie să fie simetric la schimbarea de semn în direcția  $x$  :

$$V(pqr_2) = V(-pqr_2) \quad (8.13a)$$

ceea ce implică ca derivatele de ordinul întâi să devină :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (8.13b)$$

și

$$\left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=p} = - \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_{x=-p} \quad (8.13c)$$

Prin regula lanțului avem :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{[x^2 + (y - r_2/2)^2]}} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{x}{\sqrt{[x^2 + (y + r_2/2)^2]}} \frac{\partial}{\partial r_3} \quad (8.14)$$

Aceasta arată că precedenta condiție (8.13) este întotdeauna îndeplinită.

b) Potențialul trebuie să fie simetric la schimbarea de semn în direcția  $y$  :

$$V(pqr_2) = V(p - qr_2) \quad (8.15a)$$

și derivatele de ordinul întâi să devină :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_{y=0} = 0 \quad (8.15b)$$

și

$$\left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_{y=p} = - \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_{y=-p} \quad (8.15c)$$

Prin regula lanțului, găsim :

$$\frac{\partial}{\partial y} = - \frac{r_2/2 + y}{\sqrt{[x^2 + (y + r_2/2)^2]}} \frac{\partial}{\partial r_3} - \frac{r_2/2 - y}{\sqrt{[x^2 + (y - r_2/2)^2]}} \frac{\partial}{\partial r_1} \quad (8.16)$$

Aceasta arată că trebuie folosite seturi de funcții de bază simetrizate la permutarea  $r_1 r_3$ , adică

$$\varphi_{i*}(r_1 r_2 r_3) = \varphi_i(r_1 r_2 r_3) + \varphi_i(r_3 r_2 r_1) \quad (8.17)$$

c) Cea de a treia condiție rezultă din funcția reziduală de variabilele  $(r_1 r_2 r_3)$  și din comportarea ei asimptotică către zero. Avem atunci

$$\lim_{r_j \rightarrow \infty} f(r_1 r_2 r_3) = \lim_{r_j \rightarrow \infty} \left[ \frac{\partial f(r_1 r_2 r_3)}{\partial r_i} \right] = 0 \quad \forall j = 1, 2 \text{ sau } 3 \quad (8.18)$$

Putem construi mai mult decât un set de funcții pe bază care să îndeplinească aceste condiții. Menționăm următoarele două expresii

$$f(r_1 r_2 r_3) = \sum_{l,m,n=0}^{LMN} C_{lmn} \frac{1}{r_2^m} \left( \frac{1}{r_1^l r_3^n} + \frac{1}{r_1^n r_3^l} \right)^* \quad (8.19)$$

și

$$f(r_1 r_2 r_3) = \sum_{l,m,n=0}^{LMN} C_{lmn} \frac{r_2^{2m-2n}}{(r_3 - r_1)^{2n}} (r_3 + r_1)^{2m} \quad (8.20)$$

Astfel de corecții scad eroarea standard sub 1 kcal/mol<sup>1</sup>.

### 8.3.2. Funcția de tip „spline”

În fiecare direcție spațială ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) luăm un set de bază funcțional care conține două funcții *spline* cardinale de gradul trei  $SB_1$  și  $SB_k$  și  $k-1$  funcții *spline* cardinale de gradul trei  $SA_i$ ,  $\forall i = 1$  la  $k-1$ , unde  $k$  reprezintă numărul de puncte pe care le avem la dispoziție în direcțiile spațiale  $\alpha, \beta$  sau  $\gamma$ . Forma oricăreia dintre funcțiile *spline* de gradul trei este aceeași cu cea definită anterior în problema unidimensională (8.7). Impunem ca funcțiile *spline* cardinale să satisfacă următoarele condiții:

$$SB_1(\alpha_i) = SB_k(\alpha_i) = 0 \quad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } k \quad (8.21a)$$

$$SB'_1(\alpha_1) = SB'_k(\alpha_k) = 1 \quad (8.21b)$$

$$SB'_1(\gamma_i) = SB'_k(\gamma_i) = 0 \quad (8.21c)$$

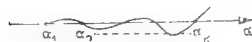
$$SA_i(\alpha_j) = \delta_{ij} \quad \forall i \text{ și } j \text{ de la } 1 \text{ la } k \quad (8.21d)$$

$$SA'_i(\alpha_1) = SA'_i(\alpha_k) = 0 \quad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } k \quad (8.21e)$$

$SB_1(\alpha) \uparrow$



$SB_k(\alpha) \uparrow$



$SA_i(\alpha) \uparrow$



Fig. 8.3. — Reprezentarea funcțiilor cardinale *spline*  $A$  și  $B$ .

\* Aceasta este setul de bază al funcțiilor adaptate după simetrie, propus de Conroy [14].

Ilustrăm forma funcțiilor de tip  $A$  și  $B$  în figura 8.3. În acest set de bază, energia potențială este dezvoltată mai jos pentru  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$  și  $N_\gamma$  puncte în fiecare direcție spațială ( $\alpha$ ,  $\beta$  și  $\gamma$ )

$$\begin{aligned}
 V(\alpha, \beta, \gamma) = & \sum_{i=1}^{N_\alpha-1} \sum_{j=1}^{N_\beta-1} \sum_{k=1}^{N_\gamma-1} c_{i,j,k} S A_i(\alpha) S A_j(\beta) S A_k(\gamma) \\
 & + \sum_i^{N_\alpha-1} \sum_j^{N_\beta-1} S A_i(\alpha) S A_j(\beta) [d_{i,11} S B_1(\gamma) + d_{i,N} S B_N(\gamma)] \\
 & + \sum_i^{N_\alpha-1} \sum_k^{N_\gamma-1} S A_i(\alpha) S A_k(\gamma) [e_{i,1k} S B_1(\beta) + e_{i,Nk} S B_N(\beta)] \\
 & + \sum_j^{N_\beta-1} \sum_k^{N_\gamma-1} S A_j(\beta) S A_k(\gamma) [f_{j,1k} S B_1(\alpha) + f_{j,Nk} S B_N(\alpha)] \\
 & + \sum_i^{N_\alpha-1} S A_i(\alpha) [g_{i,11} S B_1(\beta) S B_1(\gamma) \\
 & \quad + g_{i,1N} S B_1(\beta) S B_N(\gamma) + g_{i,N1} \dots + g_{i,NN} \dots] \\
 & + \sum_j^{N_\beta-1} S A_j(\beta) [h_{j,11} S B_1(\alpha) S B_1(\gamma) + h_{j,1N} S B_1(\alpha) S B_N(\gamma) \\
 & \quad + h_{j,N1} \dots + h_{j,NN} \dots] \\
 & + \sum_k^{N_\gamma-1} S A_k(\gamma) [i_{k,11} S B_1(\alpha) S B_1(\beta) \\
 & \quad + i_{k,1N} S B_1(\alpha) S B_N(\beta) + i_{k,N1} \dots + i_{k,NN} \dots] \\
 & + p_{111} S B_1(\alpha) S B_1(\beta) S B_1(\gamma) + p_{11N} S B_1(\alpha) S B_1(\beta) S B_N(\gamma) + \dots \\
 & \quad + p_{NNN} S B_N(\alpha) S B_N(\beta) S B_N(\gamma) \quad (8.22)
 \end{aligned}$$

Conform proprietăților setului de bază (8.21), se găsesc următoarele relații între coeficienții de dezvoltare și energia potențială sau derivatele ei succesive :

$$V(\alpha, \beta, \gamma) = c_{i,j,k} \quad (8.23a)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \alpha_i} \right)_{\alpha, \beta, \gamma} = d_{i,j,k} \quad (8.23b)$$

$$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_{\alpha, \beta, \gamma} = g_{i,j,k} \quad (8.23c)$$

$$\left( \frac{\partial^3 V}{\partial x \partial \beta \partial \gamma} \right)_{\alpha_i \beta_i \gamma_i} = p_{iii} \quad (8.23d)$$

$$\left( \frac{\partial^3 V}{\partial x \partial \beta \partial \gamma} \right)_{x_N \beta_N \gamma_N} = p_{xxx} \quad (8.23e)$$

Întrucît funcțiile *spline* de tip *B* descresc rapid, putem neglija termenii care includ un produs de două sau mai multe funcții *spline* de tip *B* ( $g \dots, h \dots, i \dots, p \dots$ ). În final, o alegere adecvată a sistemului de coordonate ( $x, \beta, \gamma$ ) conduce la anularea cîtorva derivate de ordinul întii.

Procesul interpolării multidimensionale, pe baza funcțiilor *spline* este precis [15], dar necesită deseori multe puncte pentru a da suprafețe neoscilante. În cazul suprafețelor tridimensionale (problema triatomică) sînt necesare între 1 000 și 10 000 de puncte.

### 8.3.3. Suprafețe triatomice nereactive

Cînd se studiază hipersuprafețele de energie potențială a interacțiunilor nereactive de lungă distanță, atom-diatom, sînt disponibile forme analitice mai simple. În asemenea cazuri, termenii determinanți în expresia potențialului sînt forțele Van der Waals și putem scrie :

$$V(R, \gamma) = r_0(R) + r_2(R)P_2(\cos\gamma) \quad (8.24)$$

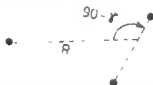
unde

$$r_0(R) = -\frac{1}{3}[V(R, \gamma = 0) + 2V(R, \gamma = 90^\circ)]$$

și

$$r_2(R) = \frac{2}{3}[V(R, \gamma = 0) - 2V(R, \gamma = 90^\circ)]$$

conform următoarei definiții pentru  $R$  și  $\gamma$



Dacă  $P_2(\cos\gamma)$  reprezintă polinom Legendre de gradul doi, acesta devine :

$$\text{Pentru } \gamma = 0 : \quad P_2(\cos\gamma) = 1$$

$$\text{deci :} \quad V(R, \gamma) = V(R, \gamma = 0)$$

$$\text{Pentru } \gamma = 90^\circ ; \quad P_2(\cos\gamma) = -\frac{1}{2}$$

$$\text{atunci :} \quad V(R, \gamma) = V(R, \gamma = 90)$$

Aceasta dovedește că  $r_2$  reprezintă o măsură a anizotropiei. Componenta radială  $V(R)$  se scrie sub forma

$$V(R) = A \exp(-bR) + \sum_{n \geq 3} \frac{C_{2n}}{R^{2n}} + (M_1 + M_2) \left( b^2 - \frac{2b}{R} \right) A \exp(-bR) \quad (8.25)$$

Termen de  
repulsie  
(termen SCF)

Termen de  
dispersie (termen  
de corelație)

termen de interacție

Un exemplu este dat în figura 8.4 [16].

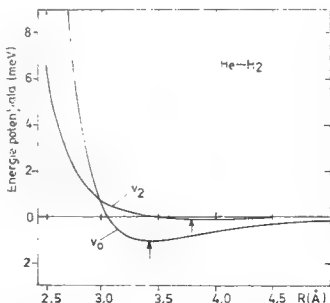


Fig. 8.4. — Reprezentarea componentei de simetrie sferică ( $v_0$ ) și a componentei anizotrope ( $v_2$ ) a potențialului (ambele în  $10^{-3}$  eV  $\pm$  1 meV) în funcție de distanța  $R$  (Å) a centrului de masă, pentru He - H<sub>2</sub>. Săgețile indică pozițiile minimelor respective. Reprodus cu permisiunea Institutului American de Fizică.

Pentru caractere anizotrope pronunțate sau mișcări de vibrație mari, coeficienții funcției potențiale  $V(R)$  pot fi dezvoltati în serie, în funcție de distanța atom-moleculă ( $R$ ) și de distanța atom-atom din moleculă ( $r$ ).

#### 8.4. Hipersuprafețele de energie potențială pentru molecule poliatomice

Pe măsură ce numărul variabilelor ( $3N - 6$ , unde  $N$  reprezintă numărul de atomi) crește, efortul de calcul devine simțitor mai mare. Rezultă că, în practică, metoda *spline* consumă timp prea mult. Generalizarea funcțiilor de tip LEPS poate fi folosită pentru potențialul de interacție diatomi-diatomi [17], deoarece acesta nu conține prea multe grade de libertate (cel puțin șase parametri pe cuplu de atomi). Această metodă prezintă aceleași avantaje și dezavantaje ca și în cazul triatomic.

Pentru multe probleme ne interesează mai mult o formă analitică ce corespunde în mod adecvat potențialului pînă la o limită de energie dată, decît o formă analitică globală care include energia de atomizare :

$$\hat{V} \simeq V \quad (\text{pentru } V \leq V_{\max}) \quad (8.26)$$

unde  $\hat{V}$  reprezintă un estimator analitic al funcției exacte  $V$  tabelată.



Propunerile următoare utilizează această aserțiune și separă problema ciocnirilor nereactive (elastice sau neelastice) de cazul reactiv. De aceea, este necesar să se realizeze o metodă locală pentru a avea o curbă de referință disponibilă în domeniul care ne interesează, numită și calea de reacție intrinsecă.

### 8.4.1. Suprafața nereactivă

În cazul interacțiilor moleculare, dezvoltarea în funcție de puterile inversului distanței interatomice este deseori suficient de corectă. Atunci găsim :

$$V(A + B) = V(A) + V(B) + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} V(i, j) \quad (8.27)$$

unde :

$$V(i, j) = \sum_k A_i(i, j) \frac{1}{R_{ij}^k}$$

Apoi, sumele după  $i$  și  $j$  se extind asupra tuturor perechilor atomice și uneori includ perechi suplimentare de atomi fictivi.

Exemple de acest fel se pot găsi în alte lucrări :



cu valori ale lui  $k$  de 1, 3 și 12 [18];



cu valori ale lui  $k$  de 1, 3, 6 și 12 [19];



cu o funcție exponențială suplimentară în  $V(i, j)$  [20];

$$\exp(-b_{ij}R_{ij})$$

cu valori ale lui  $k$  de 1, 6, 8 și 10. Un astfel de potențial pare să fie util într-o abordare statistică a gazelor reale sau a proprietăților stării lichide [21].

### 8.4.2. Calea de reacție internă intrinsecă

În paragraful 7.2.5 am arătat că cunoașterea suprafeței energiei potențiale nu ne permite să definim noțiunea de cale de reacție intrinsecă. De fapt, gradientul ca și matricea constantelor de forță sînt mărimi care nu rămîn invariante față de alegerea sistemului intern de coordonate. Ele permit doar caracterizarea unui set de sisteme de coordonate corelate prin transformări unitare. Cu toate acestea, localizarea punctelor staționare rămîne invariantă în raport cu orice sistem de coordonate.

Pentru a determina o cale de reacție mai interesantă decît cea bazată pe coborîrea cea mai bruscă din starea de tranziție către reactanți sau

către produși, dorim să găsim o curbă invariantă în condițiile transformării de coordonate și a trecerilor prin cele trei puncte staționare care caracterizează reactanții, structura de tranziție și produșii [22]. Pentru a realiza acest lucru, vom exprima ecuațiile Lagrange în raport cu coordonatele de deplasare internă ( $S$  în ecuația (7.16)) :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{S}} + \frac{\partial V}{\partial S} = 0 \quad (8.28)$$

unde :

$$2T = \dot{S}' G^{-1} \dot{S} \quad (\text{vezi ecuația (7.148)})$$

și

$$\begin{aligned} V(S) &= V(0) + (\nabla V)_0 S + \frac{1}{2} S' (\nabla \nabla' V)_0 S \\ &= V(0) + g_0 S + \frac{1}{2} S' H_0 S. \end{aligned} \quad (\text{vezi ecuația (7.17)})$$

Atunci :

$$\nabla V(S) = g_0 + H_0 S$$

Aceste ecuații duc la :

$$G^{-1} \ddot{S} + g_0 + H_0 S = 0$$

sau

$$\ddot{S} + G g_0 + G H_0 S = 0 \quad (8.29)$$

Putem acum dovedi că  $G g_0$  ca și  $G H$  sînt doi invarianti. Să luăm un alt sistem de coordonate  $v$  corelat cu  $S$  prin :

$$S = P v \quad (8.30)$$

deoarece :

$$S = B \xi \quad (\text{ecuația (7.143)})$$

și

$$G_s = B_\mu B' \quad (\text{ecuația (7.147)})$$

Atunci  $G$  se transformă ca :

$$G_e = P^{-1} G_s P^{-1'} \quad (8.31)$$

observînd că  $g$  și  $H$  se transformă ca :

$$\text{Pentru } g: \quad g_e = P' g_s \quad (\text{ecuația (7.29)})$$

$$\text{Pentru } H: \quad H_e = P' H_s P \quad (\text{ecuația (7.30)})$$

$$\text{Atunci:} \quad G_e g_e = P^{-1} G_s g_s \quad (8.32)$$

$$G_e H_e = P^{-1} G_s H_s P \quad (8.33)$$

Aceste expresii arată că  $\mathbf{Gg}$  trebuie transformat ca un vector și  $\mathbf{GH}$  ca un tensor. Astfel, ecuațiile mișcării pot fi considerate ca invariante și utilizate pentru construirea unei căi intrinseci de reacție. În starea de tranziție, gradientul suprafeței energiei potențiale este zero; atunci:

$$(\neq) \ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{GHS} = 0 \quad (8.34)$$

În raport cu coordonatele normale  $\mathbf{Q}$ , care diagonalizează produsul  $\mathbf{GH}$  ( $\mathbf{S} = \mathbf{LQ}$  în ecuația (7.159) cu  $\mathbf{L}^{-1}\mathbf{GHL} = \mathbf{\Lambda}$ ), obținem:

$$\ddot{\mathbf{Q}} = -\mathbf{\Lambda Q} \quad (8.35)$$

Deoarece avem o structură de tranziție, în matricea  $\mathbf{\Lambda}$  (paragraful 7.2.3) există o singură valoare proprie negativă și numai una ( $\lambda^*$ ). Aceasta corespunde unei frecvențe de vibrație imaginară. Vectorul propriu asociat ( $\mathbf{L}^{-1*}$ ) poate fi ales local, ca un mod particular de a oculti structura de tranziție.

Oriunde pe suprafața potențialului unde gradientul energiei este semnificativ diferit de zero, vom limita dezvoltarea Taylor a suprafeței până la termenii de ordinul întâi. Atunci, pentru ecuația mișcării, vom obține:

$$\ddot{\mathbf{S}} + \mathbf{Gg} = 0 \quad (8.36)$$

Acum, putem defini calea de reacție invariantă prin aplicarea următorului algoritm iterativ [23]:

a) Pornind de la structura de tranziție, facem un mic pas, alternativ, cu reacțanții și cu produșii în direcția  $\mathbf{L}^{-1*}$ .

$$\mathbf{s}^{(i)} = \mathbf{s} \pm \frac{\varepsilon^2 \mathbf{L}^{-1*}}{(\mathbf{L}^{-1*}, \mathbf{L}^{-1*})^{1/2}} \quad (8.37a)$$

unde  $\varepsilon^2$  reprezintă o cantitate infinit de mică.

b) Din punctul nou ( $\mathbf{s}_\pm^{(i)}$ ) urmărim direcția definită de vectorul  $\mathbf{Gg}$ .

$$\mathbf{s}_\pm^{(i+1)} = \mathbf{s}_\pm^{(i)} - \frac{\varepsilon^2 (\mathbf{Gg})_i}{(\mathbf{g}'\mathbf{G}'\mathbf{Gg})_i^{1/2}} \quad (8.37b)$$

c) Oprim procesul cînd norma vectorului  $\mathbf{g}$  devine mai mică decît un prag dat  $\gamma^2$ .

$$\mathbf{g}'\mathbf{g} \leq \gamma^2. \quad (8.37c)$$

Această definiție a căii de reacție nu poate fi confundată cu nici o traiectorie posibilă, pentru că excludem considerațiile privind rotația întregului sistem care poate perturba evoluția coordonatei interne prin prezența termenilor Coriolis. În plus, la fiecare pas al procesului nostru, menținem (în mod artificial) viteza instantanee la zero; de fapt, din motive dinamice, ar trebui să avem oriunde:

$$\mathbf{s}^{(i+1)} = \mathbf{s}^{(i)} + \dot{\mathbf{s}}^{(i)} t + (\mathbf{Gg})_i \frac{t^2}{2} \quad (8.38a)$$

și

$$\dot{\mathbf{s}}^{(i+1)} = \dot{\mathbf{s}}^{(i)} + (\mathbf{Gg})_i t \quad (8.38b)$$

Ca exemplificare, în figura 8.5 este prezentată calea de reacție conform definiției anterioare pentru reacția  $D + HF$  (curba din sistemul de coordonate  $v$ ).

Actuala definiție a traseului reacției este similară celei a lui Fukui, Kato și Fujimoto care folosesc cele 3N coordonate carteziene ponderate

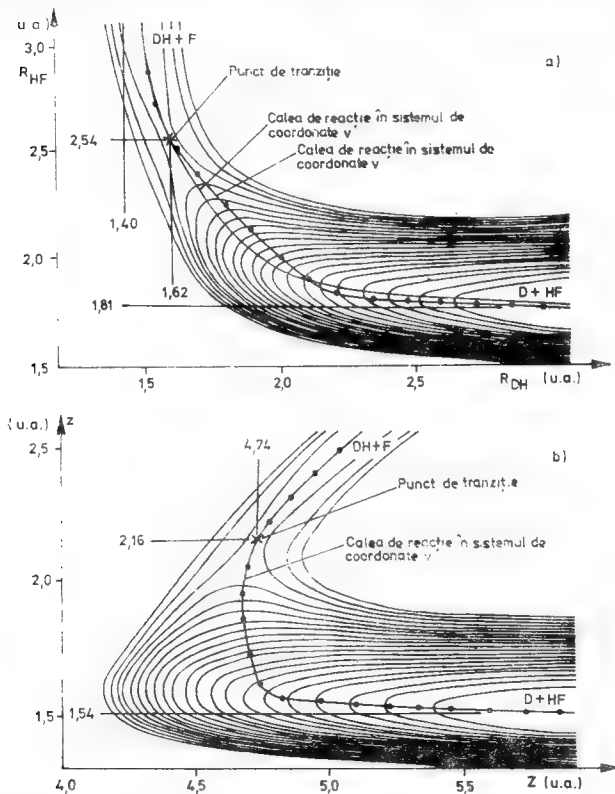


Fig. 8.5. Calea de reacție invariantă în raport cu coordonatele pentru sistemul  $D + HF$ , în comparație cu coborîrea cea mai bruscă din starea de tranziție. Repreus cu permisiunea Springer-Verlag (Heidelberg).

( $q$  în ecuația 7.141) în locul coordonatelor  $3N - 6(S)$ . În asemenea situație  $G_q$  este o matrice unitate  $E$  și  $\ddot{q} = -g_q$ . Aceasta înseamnă că procedeul obișnuit al coborîrii din starea de tranziție devine utilizabil.

### 8.4.3. Suprafețele multidimensionale din jurul căii de reacție

Problema care se pune acum este de a descrie potențialul de-a lungul căii de reacție interne intrinseci. Numim coordonată de reacție ( $\sigma$ ), coordonata care urmărește pretutindeni calea de reacție. În plus, dorim să găsim setul de  $3N - 7$  direcții spațiale rămase în scopul de a dispune de un set complet de coordonate. Să scriem ecuațiile mișcării definite anterior în funcție de coordonatele interne ( $S$  în ecuația (8.29)) într-un nou sistem  $R$  corelat cu  $S$  prin :

$$R = G^{-1/2} S \quad (8.39)$$

Acest sistem este, de fapt, cel folosit pentru a defini calea de reacție. Apoi avem :

$$\ddot{R} + g_R + H_R R = 0 \quad (8.40)$$

unde :

$$g_R = G^{1/2} g_s$$

și

$$H_R = G^{1/2} H_s G^{1/2}$$

Deoarece  $H_R$  este o matrice simetrică, există o transformare unitară  $Y$  care diagonalizează  $H_R$  ( $Y' H_R Y = \Lambda$ ). Înlocuind pe  $H_R$  cu  $Y \Lambda Y'$  și înmulțind la stînga cu  $Y'$  ecuația precedentă a mișcării, vom găsi că :

$$Y' \ddot{R} + Y' g_R + \Lambda Y' R = 0$$

sau dacă :

$$Q = Y' R \quad (8.41)$$

atunci :

$$\ddot{Q} + g_Q + \Lambda Q = 0 \quad (8.42)$$

Aceasta corespunde unui set de  $3N - 6$  ecuații diferențiale independente :

$$\ddot{Q}_i + g_{Q_i} + \lambda_i Q_i = 0 \quad \forall i \text{ de la } 1 \text{ la } 3N - 6$$

$Q$  definește un sistem de coordonate normale care, la fiecare punct staționar, se transformă în coordonate de vibrație normale.

În plus, întrucît transformarea unitară ( $Y$ ) unește sistemele  $Q$  și  $R$ , direcțiile lui  $g_Q$  și  $g_R$  sînt identice în cele două reprezentări ale lui  $Q$  și  $R$ .

În apropierea punctului de tranziție, dacă urmărim direcția proprie a lui  $\mathbf{G}_R$ , corespunzând curburii sale negative ( $\lambda^*$ ), toate componentele  $q_0$  sînt zero, cu excepția uneia care corespunde coordonatei de reacție definită anterior. Din motive de continuitate, această condiție restrictivă rămîne adevărată pretutindeni pe calea de reacție atîta timp cît urmează fundul văii. Dacă această afirmație nu poate fi satisfăcută, înainte de diagonalizarea matricei  $\mathbf{H}_R$ , se elimină direcția  $\mathbf{H}_R$  corespunzătoare coordonatelor de reacție [25]:

$$\mathbf{H}_R'' = (\mathbf{E} - \mathbf{P})\mathbf{H}_R(\mathbf{E} - \mathbf{P}) \quad (8.43)$$

unde  $\mathbf{P}$  reprezintă matricea de proiecție pătrată corespunzătoare direcției căii de reacție. Diagonalizarea lui  $\mathbf{H}_R''$  dă  $3N - 7$  vectori proprii ortogonali. Ultima direcție proprie are valoarea proprie zero datorită operației de proiectare. Sistemele de coordonate  $\mathbf{S}$  și  $\mathbf{Q}$  sînt corelate prin:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Y}'\mathbf{G}^{-1/2}\mathbf{S} \quad \text{și} \quad \mathbf{S} = \mathbf{G}^{1/2}\mathbf{Y}\mathbf{Q}^*$$

sau

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}\mathbf{S} \quad \text{și} \quad \mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q}$$

cu

$$\mathbf{K} = \mathbf{L}^{-1} \quad \text{și} \quad \mathbf{L}\mathbf{L}' = \mathbf{G}$$

Acest set de coordonate normale de reacție poate fi utilizat pentru descrierea potențialului oriunde în domenii nu prea mari de-a lungul căii de reacție

$$\hat{V}(\sigma, Q_1, \dots, Q_{3N-7}) = V_0 + V(\sigma) + \sum_{i=1}^{3N-7} \lambda_i(\sigma)Q_i + \dots \quad (8.44)$$

cu

$$\mathbf{Q} = \mathbf{K}(\sigma)\mathbf{S}$$

În practică, procedeul care urmează poate fi utilizat pentru a descrie un astfel de tip de funcție analitică.

1. Se localizează punctul staționar de interes.
2. Se caută calea intrinsecă internă de reacție.
3. Se calculează matricea constantelor de forță  $\mathbf{H}_R$  pentru anumite valori ale coordonatelor de reacție.
4. Diagonalizînd pe  $\mathbf{H}_R''$ , se definesc coordonatele normale de reacție și curbura asociată ( $\lambda_i$ ).

5. Se înlocuiesc valorile tabelate ale lui  $V(\sigma)$  și  $\lambda(\sigma)$  printr-o funcție de interpolare unidimensională continuă și cu derivate continue.

\* A se compara cu ecuațiile (7.187) și (7.183).

## 8.5. Ecuațiile de mișcare Hamilton

Energia totală a unui sistem poliatomic este dată de :

$$H = T + V \quad (8.45a)$$

unde  $V$ , energia potențială, este funcție de  $3N - 6$  coordonate interne, în timp ce  $T$  depinde și de coordonatele asociate cu rotația și translația întregului sistem molecular (vezi paragraful 7.6.1).

$$V = V(s) \quad (8.45b)$$

$$T = T(s, \theta, e, \dot{s}, \dot{\theta}, \dot{e}) = T(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = T(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (8.45c)$$

unde  $\dot{q}_i$  reprezintă  $dq_i/dt$  și  $p = \partial T / \partial \dot{q}$  reprezintă momentul conjugat al lui  $q$ . Formalismul hamiltonian comparat cu cel al lui Lagrange are avantajul de a conduce la un set de  $6N$  ecuații diferențiale de gradul întâi în loc de  $3N$  ecuații de gradul al doilea :

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad (8.46a)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = - \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{q}} \quad (8.46b)$$

Pentru a scrie aceste expresii în detaliu vom prezenta funcția lui Hamilton introdusă în descrierea clasică a mișcării nucleare de rotație și vibrație, într-o formă mai generală [26, 25]. Înainte de a continua acest paragraf este bine să reconsiderăm paragraful 7.6, deoarece deducțiile făcute acolo sînt acum generalizate.

### 8.5.1. Expresia energiei cinetice

Cît privește deducția funcției lui Hamilton pentru mișcarea de rotație-vibrație, să folosim două sisteme de coordonate carteziene : primul este un sistem fixat spațial XYZ (SF) și al doilea fixat pe moleculă xyz (BF) (vezi figurile 7.21 și 7.22). Ultimul este definit în raport cu primul, prin șase condiții Eckart (ecuațiile (7.188) și (7.190)). Conform notației prezentate anterior, vom scrie :  $\mathbf{r}_a$  pentru poziția vectorului cartezian al atomului  $a$  ;  $\mathbf{r}_a^0$  pentru același vector în configurația de referință<sup>\*)</sup> ;  $\mathbf{p}_a$  pentru vectorul cartezian al deplasării ( $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_a^0 + \mathbf{p}_a$ ) ;  $\tilde{m}_a$  pentru masa atomului  $a$  r

Vom scrie, pentru originea și orientarea sistemului BF,

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.47a)$$

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.47b)$$

<sup>\*)</sup> În acest scop,  $\mathbf{r}_a^0$  înlocuiește vectorul de echilibru  $\mathbf{r}_a^e$  din paragraful 7.6 : el corespunde punctului căm de reacție intrinsec (σ) care este cel mai apropiat de punctul curent  $\mathbf{r}_a$ .

Atunci :

$$\sum_a m_a \mathbf{p}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.47c)$$

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\text{BF}) \times \mathbf{r}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.48a)$$

Atunci :

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\text{BF}) \times \mathbf{p}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.48b)$$

și

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a(\text{BF}) \times \mathbf{p}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.48c)$$

Deoarece scopul nostru este de a exprima funcția lui Hamilton în termenii a  $3N - 7$  (pentru cazurile neliniare) coordonate de vibrație ( $S$  sau  $Q$ ), a unei coordonate de reacție ( $\sigma$ ), a trei unghiuri euleriene ( $\theta, \varphi, \chi$ ) și a trei coordonate pentru translația centrului de masă ( $\mathbf{c}$ ), putem introduce încă o condiție pentru a arăta că deplasările carteziene sînt ortogonale cu calea de reacție :

$$\sum_a m_a \left[ \frac{d\mathbf{r}_a^0(\text{BF})}{d\sigma} \right] \mathbf{p}_a(\text{BF}) = \mathbf{0} \quad (8.49a)$$

Atunci :

$$\sum_a m_a \mathbf{r}_a^0(\text{BF}) \times \left[ \frac{d\mathbf{r}_a^0(\text{BF})}{d\sigma} \right] = \mathbf{0} \quad (8.49b)$$

dacă

$$\frac{d\mathbf{r}_a^0}{d\sigma} = -N \left( \frac{\partial \mathbf{r}_a^0}{\partial r_a} \right)_{r_a = r_a^0} \quad (8.50)$$

unde  $N$  reprezintă constanta de normare. Viteza totală a oricărui atom a (ecuația 7.192) se poate exprima acum sub forma :

$$\mathbf{V}_a = \dot{\mathbf{c}}(S\mathbf{F}) + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a(\text{BF}) + \mathbf{v}_a(\text{BF}) \quad (8.51)$$

unde  $\boldsymbol{\omega}$  este vectorul vitezei unghiulare a sistemului mobil de coordonate. Această relație poate fi introdusă în relația energiei cinetice (7.193 a) (renunțînd la indicele BF) :

$$\begin{aligned} 2T &= \sum_a m_a \mathbf{V}_a \cdot \mathbf{V}_a \\ &= \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} + \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) + \sum_a m_a \mathbf{v}_a \cdot \mathbf{v}_a \\ &\quad + 2 \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \cdot \mathbf{v}_a + 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) + 2 \sum_a m_a \dot{\mathbf{c}} \cdot \mathbf{v}_a \end{aligned} \quad (8.52)$$



Să ne întoarcem la cele șapte condiții puse anterior, ca și la derivatele lor în raport cu timpul :

$$\sum_a m_a \mathbf{v}_a = \sum_a m_a \dot{\mathbf{p}}_a \sum_a m_a \mathbf{v}_a^0 = \mathbf{0} \quad (8.53a)$$

$$\sum_a m_a (\mathbf{v}_a \times \mathbf{r}_a^0 + \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a^0) = \sum_a m_a (\dot{\mathbf{p}}_a \times \mathbf{r}_a^0 + \mathbf{p}_a \times \mathbf{v}_a^0) = \sum_a m_a (\mathbf{v}_a \times \mathbf{p}_a + \mathbf{r}_a \times \dot{\mathbf{p}}_a) = \mathbf{0} \quad (8.53b)$$

$$\sum_a m_a \mathbf{v}_a^0 \cdot \mathbf{p}_a = 0; \quad \sum_a m_a \mathbf{r}_a^0 \times \mathbf{v}_a^0 = \mathbf{0}; \quad \sum_a m_a (\mathbf{v}_a^0 \cdot \dot{\mathbf{p}}_a + \dot{\mathbf{r}}_a^0 \cdot \mathbf{p}_a) = 0 \quad (8.53c)$$

$$\mathbf{v}_a^0 = \frac{d\mathbf{r}_a^0}{dt} = \frac{d\mathbf{r}_a^0}{d\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = \dot{\mathbf{r}}_a^0 \dot{\sigma} \quad (8.54a)$$

și

$$\dot{\mathbf{r}}_a^0 = \frac{d\dot{\mathbf{r}}_a^0}{dt} = \frac{d\dot{\mathbf{r}}_a^0}{d\sigma} \frac{d\sigma}{dt} = \frac{d^2\mathbf{r}_a^0}{d\sigma^2} \dot{\sigma} = \Gamma_a^0 \dot{\sigma} \quad (8.54b)$$

Găsim, apoi, pentru energia cinetică (8.52) :

$$\begin{aligned} 2T &= (\sum_a m_a) \dot{\mathbf{c}} \cdot \dot{\mathbf{c}} + \sum_a m_a (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \cdot (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_a) \\ &+ \dot{\sigma}^2 \sum_a m_a \mathbf{r}_a^0 \cdot \dot{\mathbf{r}}_a^0 - 2\dot{\sigma}^2 \sum_a m_a \Gamma_a^0 \cdot \mathbf{p}_a + \sum_a m_a \dot{\mathbf{p}}_a \cdot \dot{\mathbf{p}}_a + \\ &+ 2\boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a \mathbf{p}_a \times \dot{\mathbf{p}}_a - 4\dot{\sigma} \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_a m_a \dot{\mathbf{r}}_a^0 \times \mathbf{p}_a \end{aligned} \quad (8.55)$$

Adunînd acum toți vectorii într-o matrice :

$$\begin{aligned} \mathbf{c} &= (c_g); \quad \boldsymbol{\omega} = (\omega_g); \quad \mathbf{R} = \{\mathbf{r}_a\}; \quad \mathbf{R}^0 = \{\mathbf{r}_a^0\}; \quad \boldsymbol{\xi} = \{\mathbf{p}_a\} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{R}^0 \\ \boldsymbol{\gamma} &= \{\dot{\mathbf{r}}_a^0\}; \quad \boldsymbol{\Gamma}^0 = \{\Gamma_a^0\}; \quad \text{diag } \mathbf{M} = \{\sum_a m_a\} \text{ și } \text{diag } \mathbf{M} = \{m_a\} \end{aligned} \quad (8.56)$$

vom scrie :

$$\begin{aligned} 2T &= \dot{\mathbf{c}}' \mathbf{m} \dot{\mathbf{c}} + \boldsymbol{\omega}' \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \dot{\sigma}^2 (\boldsymbol{\gamma}'^0 \mathbf{M} \boldsymbol{\gamma}^0 - 2\boldsymbol{\Gamma}'^0 \mathbf{M} \boldsymbol{\xi}) \\ &+ \boldsymbol{\xi}' \mathbf{M} \boldsymbol{\xi} + 2 \sum_g \omega_g \boldsymbol{\xi}' \mathbf{M} \mathbf{I}^g \boldsymbol{\xi} - 4\dot{\sigma} \sum_g \omega_g \dot{\mathbf{r}}_g'^0 \mathbf{M} \mathbf{I}^g \boldsymbol{\xi} \end{aligned} \quad (8.57)$$

unde  $g$  reprezintă componentele carteziene  $x, y$  sau  $z$ ,  $\mathbf{I}^g$  este matricea Meil-Polo  $3N \times 3N$  (ecuația (7.197)) iar  $\mathbf{I}$  este tensorul momentului de inerție instantaneu :

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_{gh} &= \mathbf{R}' \mathbf{I}^g \mathbf{M} \mathbf{I}^{h'} \mathbf{R} \\ &= \mathbf{R}^{0'} \mathbf{I}^g \mathbf{M} \mathbf{I}^{h'} \mathbf{R}^0 + 2\mathbf{R}^{0'} \mathbf{I}^g \mathbf{M} \mathbf{I}^{h'} \boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\xi}' \mathbf{I}^g \mathbf{M} \mathbf{I}^{h'} \boldsymbol{\xi} \end{aligned} \quad (8.58)$$

Să observăm că pentru scopul actual, configurația de referință ( $\mathbf{r}_a^0$ ) variază în fiecare punct al căii de reacție și că viteza asociată ( $\mathbf{v}_a^0$ ) nu se anulează ca în tratarea obișnuită a vibrației moleculare (vezi paragraful 7.6). Notăm, de asemenea, că  $\dot{\gamma}^0$  este un vector unitate în spațiul  $3N$ -dimensional dirijat în lungul căii de reacție și că  $\Gamma_a^0$  (derivata în raport cu  $\sigma$ ) se asociază cu curbura căii de reacție.

Putem acum să-l exprimăm pe  $T$  în termenii oricăror deplasări interne  $S$  (ecuația (7.16)) folosind formalismul tradițional **GH** al lui Wilson (vezi capitolul 7 despre vibrațiile moleculare). Vom introduce următoarele transformări liniare între  $S$  și  $\xi$  :

$$S = B\xi \quad (8.59)$$

Relația inversă este :

$$\xi = AS \quad (8.60)$$

Matricele  $B$  și  $A$  sînt, formal, cele definite prin (7.143) și (7.144) dar nu este necesar să coincidă numeric.  $A$  va exista atîta timp cît cele  $3N - 7$  coordonate vibraționale și celelalte șapte coordonate sînt liniar independente. Expresia energiei cinetice necesită, de asemenea, cunoașterea derivatei lui  $\xi$  în raport cu timpul. Vom scrie :

$$\dot{\xi} = A\dot{S} + \dot{a}S \quad (8.61)$$

unde

$$a = \frac{dA}{d\sigma}$$

Introducem acum următoarele definiții :

$$Z_{\sigma,S}^g = (S'A'M^g a - 2\gamma^0'M^g A)S \quad (8.62a)$$

$$X_{\sigma,S} = \gamma^0'M\gamma^0 + (S'a'Ma - 2\Gamma^0'MA)S \quad (8.62b)$$

$$Z_\xi^g = S'A'M^g A \quad (8.62c)$$

$$X_{\xi,\sigma} = S'a'MA \quad (8.62d)$$

$$X_{\xi,\xi} = A'MA (= G^{-1} \text{ în notația Wilson}) \quad (8.62e)$$

$$Z_\gamma = \begin{pmatrix} Z_S^r \\ Z_S^g \\ Z_\xi^z \end{pmatrix} \quad \text{și} \quad Z_{\sigma,S} = \begin{pmatrix} Z_{\sigma,S}^r \\ Z_{\sigma,S}^g \\ Z_{\sigma,S}^z \end{pmatrix} \quad (8.62f)$$

În formă matriceală, energia cinetică devine :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{S}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{e}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{\sigma\sigma} & \text{Sim.} \\ \mathbf{N}_{\sigma,\sigma} & N_{\sigma\sigma,\sigma} \\ \mathbf{Z}_{\sigma} & \mathbf{Z}_{\sigma,\sigma} & \mathbf{I} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{S}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{e}} \end{pmatrix} \quad (8.63)$$

Acum putem examina cele  $3N - 7$  coordonate normale  $Q$  de reacție din paragraful 8.43 :

$$\mathbf{S} = \mathbf{L}\mathbf{Q} \quad (8.64)$$

Diferențiind ultima relație în raport cu timpul obținem :

$$\dot{\mathbf{S}} = \dot{\sigma}\boldsymbol{\Omega} + \mathbf{L}\dot{\mathbf{Q}} \quad (8.65)$$

unde  $\boldsymbol{\Omega}$  reprezintă  $d\mathbf{L}/d\sigma$ . Vom rescrie energia cinetică astfel :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{e}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{QQ} & \text{Sim.} \\ \mathbf{N}_{Q,\sigma} & N_{\sigma\sigma,Q} \\ \mathbf{Z}_Q & \mathbf{Z}_{\sigma,Q} & \mathbf{I} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\sigma} \\ \boldsymbol{\omega} \\ \dot{\mathbf{e}} \end{pmatrix} \quad (8.66)$$

unde componentele matricei corespund următoarelor expresii :

$$\mathbf{I} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\mathbf{L} \quad (8.67a)$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{a}\mathbf{L} \quad (8.67b)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{M}^{1/2}\mathbf{A}\boldsymbol{\Omega} \quad (8.67c)$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{d\mathbf{L}}{d\sigma} = \mathbf{A} + \mathbf{B} \quad (8.67d)$$

Atunci :

$$\mathbf{N}_{QQ} = \mathbf{I}\mathbf{I} \quad (8.68a)$$

$$N_{\sigma\sigma,Q} = \gamma^{0'}\mathbf{M}\gamma^{0'} - 2\Gamma^{0'}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{I}\mathbf{Q} + \mathbf{Q}'\boldsymbol{\Omega}'\boldsymbol{\Omega}\mathbf{Q} \quad (8.68b)$$

$$\mathbf{N}_{Q,\sigma} = \mathbf{Q}'\boldsymbol{\Omega}'\mathbf{I} = \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_\sigma \quad (8.68c)$$

$$\mathbf{Z}_Q^g = \mathbf{Q}'\mathbf{T}\mathbf{T}^g\mathbf{I} = \mathbf{Q}'\boldsymbol{\xi}_Q^g \quad (8.68d)$$

$$\mathbf{Z}_{\sigma,Q}^g = -2\gamma^{0'}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{T}^g\mathbf{I}\mathbf{Q} + \mathbf{Q}'(\mathbf{I}\mathbf{T}^g\boldsymbol{\Omega})\mathbf{Q} \quad (8.68e)$$

$$\mathbf{I}^{gn} = \mathbf{R}^{0'}\mathbf{T}^g\mathbf{M}\mathbf{T}^{h'}\mathbf{R}^{0'} + 2\mathbf{R}^{0'}\mathbf{M}^{1/2}\mathbf{T}^g\mathbf{T}^{h'}\mathbf{I}\mathbf{Q} + \mathbf{Q}'\mathbf{T}\mathbf{T}^g\mathbf{T}^{h'}\mathbf{I}\mathbf{Q} \quad (8.68f)$$

Matricea  $\mathbf{I}$  este pur și simplu transformarea liniară între coordonatele normale și deplasările carteziene ponderate după masă ( $q$ ), așa cum au fost introduse anterior de ecuațiile (7.174) și (7.175) :

$$\mathbf{q} = \mathbf{I}\mathbf{Q} \quad \text{și} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{I}'\mathbf{q} \quad \text{cu} \quad \mathbf{I}\mathbf{I}' = \mathbf{E} \quad (8.69)$$

Energia cinetică de mai sus poate fi exprimată în raport cu momentele conjugate. Pentru a avea o expresie mai simplă pentru  $T$ , să folosim mai întâi următoarele definiții :

$$\mathbf{i} = \begin{pmatrix} N_{\sigma\sigma,Q} & \mathbf{Z}'_{\sigma,Q} \\ \mathbf{Z}_{\sigma,Q} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \quad (8.70a)$$

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} \mathbf{N}_{Q,\sigma} \\ \mathbf{Z}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{Q}'\xi_{\sigma} \\ \mathbf{Q}'\xi_Q \end{pmatrix} \quad (8.70b)$$

$$\dot{\mathbf{\Omega}} = \begin{pmatrix} \dot{\sigma} \\ \dot{\omega} \end{pmatrix} \quad (8.70c)$$

Deoarece translația centrului de masă este complet separată de alte mișcări, în continuare vom neglija acest moment, presupunind  $\dot{\epsilon} = 0$ . Energia cinetică devine :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\mathbf{\Omega}} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{Q}} \\ \dot{\mathbf{\Omega}} \end{pmatrix} \quad (8.71)$$

Apoi, avem :

$$\mathbf{P} = \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{Q}}} = \dot{\mathbf{\Omega}} - \mathbf{Z}'\dot{\mathbf{\Omega}} \quad (8.72)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{\Pi} &= \frac{\partial T}{\partial \dot{\mathbf{\Omega}}} = \mathbf{i}\dot{\mathbf{\Omega}} + \mathbf{Z}\dot{\mathbf{Q}} \\ &= (\mathbf{i} - \mathbf{Z}\mathbf{Z}')\dot{\mathbf{\Omega}} + \mathbf{Z}\mathbf{P} \\ &= \mathbf{i}^*\dot{\mathbf{\Omega}} + \boldsymbol{\pi} \end{aligned} \quad (8.73)$$

De aici, rezultă :

$$2T = \mathbf{P}'\mathbf{P} + (\mathbf{\Pi} - \boldsymbol{\pi})'\mathbf{i}^{*-1}(\mathbf{\Pi} - \boldsymbol{\pi}) \quad (8.74)$$

### 8.5.2. Ecuațiile de mișcare

Derivatele lui  $T$  în raport cu  $\eta$  ( $\{Q\sigma\}$ ), unde  $\theta$  reprezintă unghiurile euleriene  $\theta, \varphi, \chi$  și  $p$  (momentele conjugate :  $p = \partial T / \partial \dot{\eta}$ ) necesare spre a defini setul de ecuații diferențiale, sînt de forma :

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}} = \begin{pmatrix} \partial T / \partial \dot{Q} \\ \partial T / \partial \dot{\sigma} \\ \partial T / \partial \dot{\theta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial T / \partial \dot{Q} \\ \partial T / \partial \dot{\sigma} \\ p' \partial T / \partial \omega \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ P_{\sigma} \\ p' \mathbf{M} \end{pmatrix} \quad (8.75)$$

unde  $p$  este matricea care leagă pe  $\omega$  de  $\dot{\theta}$  prin :

$$\omega = p \dot{\theta} \quad (\text{ecuația (7.221)})$$

cu :

$$p = \begin{pmatrix} \sin \chi & -\sin \theta \cos \chi & 0 \\ \cos \chi & \sin \theta \sin \chi & 0 \\ 0 & \cos \theta & 1 \end{pmatrix}$$

Din relațiile (8.71), (8.72) și (8.73) stabilite anterior, avem :

$$2T = \begin{pmatrix} \dot{Q} \\ \dot{\Omega} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{Q} \\ \dot{\Omega} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{\Pi} \end{pmatrix}' \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{\Pi} \end{pmatrix} \quad (8.76)$$

Atunci :

$$\begin{pmatrix} \partial T / \partial \mathbf{P} \\ \partial T / \partial \mathbf{\Pi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{E} & \mathbf{Z}' \\ \mathbf{Z} & \mathbf{i} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{\Pi} \end{pmatrix} \quad (8.77)$$

unde nu este greu de obținut numeric inversa matricei pătrate chiar dacă expresia analitică nu se cunoaște. Pe de altă parte :

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} = \begin{pmatrix} \partial T / \partial Q \\ \partial T / \partial \sigma \\ \partial T / \partial \theta \end{pmatrix} \quad (8.78)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \eta} = \frac{1}{2} (\mathbf{\Pi} - \pi)' \frac{\partial \mathbf{i}^{*-1}}{\partial \eta} (\mathbf{\Pi} - \pi) - \mathbf{P}' \frac{\partial \mathbf{Z}'}{\partial \eta} \dot{\Omega} \quad (8.79)$$

de unde :

$$\frac{\partial(\Pi - \pi)}{\partial \eta} = - \frac{\partial \pi}{\partial \eta} = - \frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \eta} \mathbf{P}$$

și

$$\Pi - \pi = \mathbf{i}^* \dot{\Omega}.$$

Deoarece :

$$\mathbf{i}^{*-1} \dot{\mathbf{i}}^* = \mathbf{E}$$

pentru a evita derivatele analitice ale inversei lui  $\mathbf{I}^*$ , găsim :

$$\frac{\partial \mathbf{i}^{*-1}}{\partial \eta} = - \mathbf{i}^{*-1} \frac{\partial \mathbf{i}^*}{\partial \eta} \mathbf{i}^{*-1}, \quad (8.80)$$

unde :

$$\mathbf{I}^* = \begin{pmatrix} N_{\sigma\sigma,q} - N_{q,\sigma} N'_{q,\sigma} & \mathbf{Z}'_{\sigma,q} & N_{q,\sigma} \mathbf{Z}'_q \\ \mathbf{Z}_{\sigma,q} - \mathbf{Z}_q N'_{q,\sigma} & \mathbf{I} & -\mathbf{Z}_q \mathbf{Z}'_q \end{pmatrix} \quad (8.81)$$

Atunci :

$$\frac{\partial \mathbf{i}^*}{\partial \eta} = \begin{pmatrix} \frac{\partial N_{\sigma\sigma,q}}{\partial \eta} & 2 \frac{\partial N_{q,\sigma}}{\partial \eta} N'_{q,\sigma} & \\ \frac{\partial \mathbf{Z}_{\sigma,q}}{\partial \eta} - \frac{\partial \mathbf{Z}_q}{\partial \eta} N'_{q,\sigma} - \mathbf{Z}_q \frac{\partial N_{q,\sigma}}{\partial \eta} & \frac{\partial \mathbf{I}}{\partial \eta} & -2 \frac{\partial \mathbf{Z}_q}{\partial \eta} \mathbf{Z}'_q \end{pmatrix} \quad (8.82)$$

și

$$\frac{\partial \mathbf{Z}}{\partial \eta} = \begin{pmatrix} \partial N_{\sigma,q} / \partial \eta \\ \partial \mathbf{Z}_{q,\sigma} / \partial \eta \end{pmatrix} \quad (8.83)$$

Pentru derivatele în raport cu coordonatele normale, rezultă că :

$$\frac{\partial N_{\sigma\sigma,q}}{\partial \mathbf{Q}} = 2\mathfrak{V}^* \mathfrak{Q}_0 - 2\Gamma^* \mathbf{M}^{1/2} \Gamma^0 \quad (8.84a)$$

$$\frac{\partial N_{q,\sigma}}{\partial \mathbf{Q}} = \mathfrak{V}^* \mathbf{I} = \xi_\sigma \quad (8.84b)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}'_q}{\partial \mathbf{Q}} = \Gamma^* \mathbf{T}^* \mathbf{I} = \xi_q^* \quad (8.84c)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}_{\sigma,q}^*}{\partial \mathbf{Q}} = 2\Gamma^* \mathfrak{V}^* \mathfrak{Q} - 2\Gamma^* \mathbf{M}^{1/2} \gamma^0 \quad (8.84d)$$

$$\frac{\partial \mathbf{I}^{\pi h}}{\partial \mathbf{Q}} = 2\Gamma^* \mathfrak{V}^* \mathbf{I}^{h*} \mathbf{M}^{1/2} \mathbf{R}^0 + 2\Gamma^* \mathbf{T}^* \mathbf{I}^{h*} \mathbf{Q}, \quad (8.84e)$$

Pentru derivatele în raport cu coordonata de reacție, avem :

$$\begin{aligned} \frac{\partial X_{\sigma\sigma}^{\varepsilon Q}}{\partial \sigma} &= 2\Gamma^{0'} M \gamma^0 - 2 \frac{\partial \Gamma^{0'}}{\partial \sigma} M^{1/2} I Q - \\ &- 2\Gamma^{0'} M^{1/2} \varrho Q + 2Q' \frac{\partial \varrho'}{\partial \sigma} \varrho Q \end{aligned} \quad (8.85a)$$

$$\frac{\partial X_{\varrho\sigma}^{\varepsilon}}{\partial \sigma} = Q' \frac{\partial \varrho'}{\partial \sigma} I + Q' \varrho' \varrho \quad (8.85b)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{\sigma Q}^{\varepsilon}}{\partial \sigma} &= 2(\Gamma^{0'} M^{1/2} I^{\varepsilon} I + \gamma^{0'} M^{1/2} I^{\varepsilon} \varrho) Q + \\ &+ Q' \left( \varrho' I^{\varepsilon} \varrho + I I^{\varepsilon} \frac{\partial \varrho}{\partial \sigma} \right) Q \end{aligned} \quad (8.85c)$$

$$\frac{\partial Z_Q^{\varepsilon}}{\partial \sigma} = 2 Q' \varrho' I^{\varepsilon} I \quad (8.85d)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I^{\varepsilon h}}{\partial \sigma} &= 2\gamma^{0'} I^{\varepsilon} M I^{h'} R^0 + 2(\gamma^{0'} M^{1/2} I^{\varepsilon} I^{h'} I + R^{0'} M^{1/2} I^{\varepsilon} I^{h'} \varrho) Q \\ &+ 2Q' (\varrho' I^{\varepsilon} I^{h'} \varrho) Q \end{aligned} \quad (8.85e)$$

În cazurile particulare ale  $\partial T / \partial \theta$  rămân numai :

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = \omega' \frac{\partial m}{\partial \theta} = \omega' \frac{\partial \rho^{-1'}}{\partial \theta} p_0 \quad (8.86)$$

cu :

$$\frac{\partial (\rho^{-1'})'}{\partial \theta} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\cos \chi \cos \theta}{\sin^2 \theta} & -\frac{\cos \chi}{\sin^2 \theta} \\ 0 & -\frac{\sin \chi \cos \theta}{\sin^2 \theta} & \frac{\sin \chi}{\sin^2 \theta} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.87a)$$

$$\frac{\partial (\rho^{-1'})'}{\partial \varphi} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.87b)$$

$$\frac{\partial (\rho^{-1'})'}{\partial \chi} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & \sin \chi \\ & \sin \theta & \operatorname{tg} \theta \\ -\sin \chi & \cos \chi & \cos \chi \\ & \sin \theta & \operatorname{tg} \theta \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (8.87c)$$

### 8.5.3. Traectoriile în spațiul fazelor

Fiind dat un punct de plecare dinspre reactant care poate fi exprimat în funcție de coordonatele generalizate ( $\mathbf{q}$ ) și momentele cinetice asociate ( $\mathbf{p}$ ), ecuațiile lui Hamilton ne permit să cunoaștem evoluția în timp a acestui punct. O asemenea traiectorie în spațiul fazelor pentru un sistem de  $N$  atomi se poate obține prin integrarea celor  $6N$  ecuații diferențiale cuplate de ordinul întâi ale lui Hamilton (8.46), plecând de la un set de condiții inițiale alese în zona reactantului. Știm că :

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial \mathbf{p}} \quad \text{și} \quad \dot{\mathbf{p}} = - \frac{\partial H(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}$$

sau, înlocuind cu  $y$  atât pe  $\mathbf{q}$  cât și pe  $\mathbf{p}$ , se poate scrie

$$\dot{y} = f[y(t)]. \quad (8.88)$$

Putem integra acest set de ecuații :

$$y(t_v + h) = y(t_v) + \int_{t_v}^{t_v+h} \dot{y}(t_v) dt. \quad (8.89)$$

Pentru a realiza acest lucru înlocuim ultima integrală prin formula de evadatură finită :

$$y(t_v + h) = y(t_v) + h \sum_{i=0}^{r-1} w_i \dot{y}(t_v + \rho_i h) \text{ cu } 0 \leq \rho_i \leq 1 \quad (8.90)$$

și  $r$  fiind gradul evadaturii. Parametrii  $r$ ,  $w_i$  sint aleși astfel încît să îmbunătățească eficiența metodei numerice. Vom da argumentația generală a doi algoritmi mai tîrziu [27]. În fiecare caz, vom utiliza cel mult formule evadatrice (pentru simplitate), chiar dacă programele disponibile folosesc dezvoltări de ordin superior. Acest nivel depășește intenția noastră imediată : ne vom mărgini la a descrie cum obținem o estimare tipică pentru  $y(t_v + h)$ . Cel mai obișnuit algoritm este cel previziune-corectare. Să presupunem că avem patru funcții ( $y$ ) și derivatele lor ( $\dot{y}$ ) calculate deja pentru diferiți timpi, fiecare corelată cu cea mai apropiată, printr-o valoare constantă ( $h$ ). Cea dintîi previziune se poate realiza în conformitate cu (vezi fig. 8.6) :

$$y_1(P) = y_{-3} + \frac{4h}{3} (2\dot{y}_{-2} - \dot{y}_{-1} + 2\dot{y}_0). \quad (8.91)$$

Calculînd derivata în raport cu timpul la predicție ( $\dot{y}_1(P)$ ), corecția se obține din :

$$y_1(c) = y_{-1} + \frac{h}{3} (\dot{y}_{-1} + 4\dot{y}_0 + \dot{y}_1). \quad (8.92)$$



Pentru a evita un pas ( $h$ ) prea lung sau prea scurt pe scala de timp, vom impune o diferență absolută între  $y_1(P)$  și  $y_1(c)$  într-un domeniu definit :

$$\alpha < |y_1(P) - y_1(c)| < \beta \quad (8.93)$$

Pentru diferențe prea mici, mărimea pasului se dublează și pentru valori prea mari, mărimea pasului se împarte la doi.

Un alt algoritm care pare să fie realmente eficient este propagatorul Bulirsch-Stoer. Pasul  $h$  este divizat într-un număr par ( $n$ ) de subdiviziuni

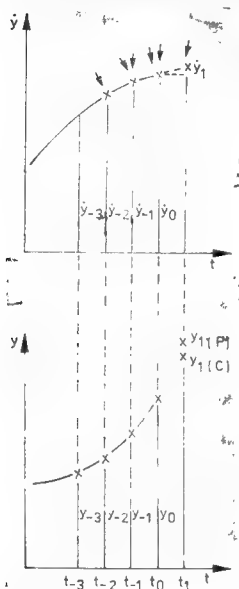


Fig. 8.6. — Reprezentarea algoritmului previziune-corectare. Reprodus cu permisiunea Harper & Row Publishers Inc.

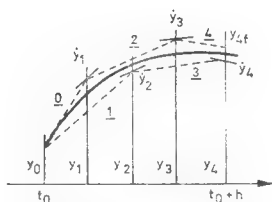


Fig. 8.7. — Reprezentarea algoritmului Bulirsch-Stoer. Reprodus cu permisiunea Harper & Row Publishers Inc.

(patru, în fig. 8.7). Subintervalul principal este o extrapolare liniară a lui  $y$  de la  $t$  la  $t + 2h/n$  utilizând panta la punctul din mijloc  $t + h/n$ ; astfel :

$$y\left(t + 2\frac{h}{n}\right) = y(t) + 2\frac{h}{n} \cdot \dot{y}\left(t + \frac{h}{n}\right). \quad (8.94)$$

Pentru a porni procesul, primul pas trebuie luat ca :

$$y\left(t + \frac{h}{n}\right) = y(t) + \frac{h}{n} \cdot \dot{y}(t). \quad (8.95)$$

În același mod, pasul final are lungimea  $h/n$ . Acest algoritm furnizează o previziune supraevaluată pentru extrapolările impare și una subevaluată pentru extrapolările pare; limitele inferioare și superioare astfel generate converg pentru  $t \rightarrow h$ . Un pas complet pentru patru subintervale este redat în figura 8.7 și corespunde următoarelor formule:

Subintervalul de pornire:

$$y_1 = y_0 + \frac{h}{n} \dot{y}_0.$$

Subintervalul de propagare:

$$y_2 = y_0 + \frac{2h}{n} \dot{y}_1$$

$$y_3 = y_1 + \frac{2h}{n} \dot{y}_2$$

$$y_4 = y_2 + \frac{2h}{n} \dot{y}_3$$

Subintervalul final:

$$y_{11} = y_3 + \frac{h}{n} \dot{y}_4 \quad (8.96)$$

Menținem pentru ordonata finală ( $y(t_0 + h)$ ) o valoare medie între două valori estimative  $y_4$  și  $y_{11}$ :

$$y(t_0 + h) = \frac{y_4 + y_{11}}{2} \quad (8.97)$$

Accasta arată că, de la un punct de pornire dat, putem ști ce se va întâmpla după un timp cu sistemul chimic care ne interesează. Evoluția punctului reprezentativ pentru suprasistem în spațiul fazelor se numește traiectorie. O astfel de traiectorie poate fi reactivă sau nu, după cum trece sau nu prin punctul de tranziție pentru a găsi configurațiile nucleare similare produșilor. În următoarele trei figuri ilustrăm aceasta pentru ciocnirea  $F + HD$ .

Vom folosi sistemul de coordonate interne al distanțelor interatomice ( $S = \{r_{HF}, r_{DH}, r_{DF}\}$ ) pentru a reda mișcările nucleare. La începutul acestor diagrame se observă vibrația moleculei DH (comportarea sinusoidală a curbei  $r_{HD}(t)$ ) ca și apropierea relativă a atomului de fluor. După cel puțin  $10^{-13}$  s, atingem zona interacțiunilor triatomice puternice. În cele din urmă, procesul de reacție poate să apară (fig. 8.8 și 8.9) sau nu, (fig. 8.10) în funcție de condițiile inițiale care au fost presupuse. Există  $6N - 6$  (în cazul nostru 12) condiții inițiale disponibile care sunt restrinse aici la numai trei, corespunzând stărilor de translație, rotație și vibrație.

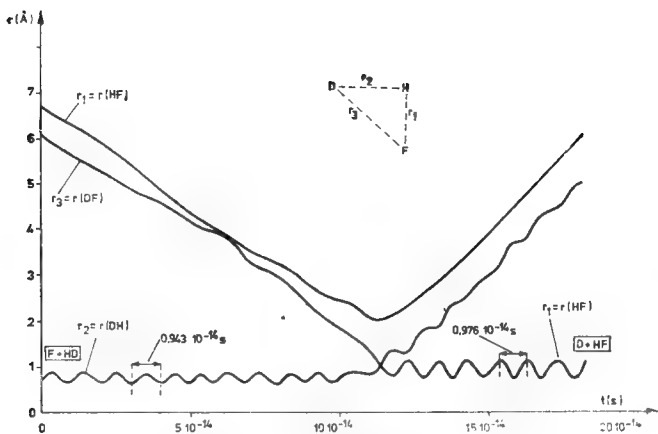


Fig. 8.8. — Procesul de ciocnire  $F + HD$  cu valorile inițiale:  $V = 0$ ,  $J = 1$  și  $v_r = 3,9 \text{ cm s}^{-1}$

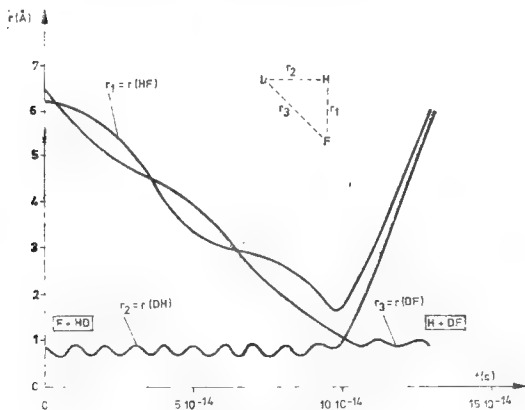


Fig. 8.9. — Procesul de ciocnire  $F + HD$  cu valorile inițiale:  $V = 0$ ,  $J = 6$  și  $v_r = 5,0 \text{ cm s}^{-1}$ .

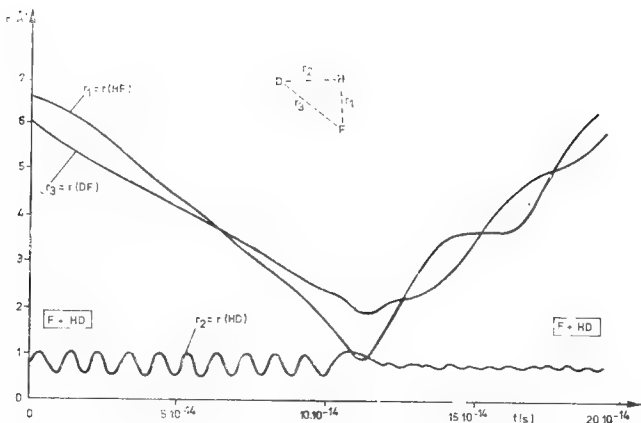


Fig. 8.10. — Procesul de ciocnire  $F + HD$  cu valorile inițiale:  $V = 1$ ,  $J = 1$  și  $v_r = 4,1 \text{ cm s}^{-1}$ .

## 8.6. Expresia clasică a constantei vitezei de reacție

Cel mai simplu proces de reacție pe care ni-l putem imagina este o ciocnire a două mase punctiforme  $A$  și  $B$  care se deplasează într-un câmp de potențial  $V_{AB}$ . Vom împărți calculul constantei de viteză în două părți [28]:

a) Mai întâi, frecvența ciocnirilor  $Z_{AB}$  care exprimă numărul de ciocniri pe unitatea de timp și volum.

b) În al doilea rând, eficiența fiecărei ciocniri  $P_{AB}$  care depinde de numărul de ciocniri reactive.

### 8.6.1. Frecvența ciocnirilor

Frecvența ciocnirilor este o funcție numai de condițiile inițiale pe care le alegem pentru sistem.

a) Viteza relativă ( $v_r$ ) se definește ca diferența între vitezele obținute în laborator ale fiecărui partener de ciocnire ( $v_A$  și  $v_B$ ):  $v_r = v_A - v_B$ .

b) Parametrul de ciocnire ( $b$ ) reprezintă distanța dintre direcția vitezei relative aplicată în centrul masei  $A$  și în centrul de masă  $B$ , la punctul de pornire.

c) Numărul sistemelor  $A$  și  $B$  din unitatea de volum ( $N_A$  și  $N_B$ ).

d) Dacă  $A$  și/sau  $B$  nu sînt atomi simpli ci molecule, se introduc stările de vibrație- rotație, coordonatele moleculare interne, orientările

moleculelor (reactive) și orientările momentelor lor unghiulare. Vom reveni mai târziu la acești parametri.

Distanța inițială de separare ( $\rho_0$ ) dintre centrele maselor A și B nu trebuie luată în considerare, dar trebuie să fie astfel încit, la această distanță, cele două sisteme să nu interacționeze reciproc ( $(dV_{AB}/d\rho)_{\rho=\rho_0} = 0$ ). Pe de altă parte, viteza centrului de masă  $\mathbf{c}$ , nu influențează frecvența ciocnirilor.

Figura 8.11 prezintă parametrii definiți anterior.

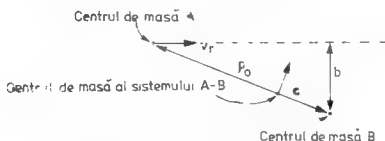


Fig. 8.11. — Ciocnirea a două particule.

### 8.6.1.1. Volumul de reacție

Volumul de reacție  $\tau$  străbătut în unitatea de timp este produsul modului vitezei relative  $|\mathbf{v}_r|$  cu suprafața în domeniul  $b$  și  $b + db$ , așa cum se ilustrează în figura 8.12.

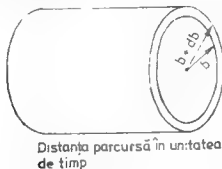


Fig. 8.12. — Volumul de reacție străbătut în unitatea de timp.

$$\tau = |\mathbf{v}_r| \cdot 2\pi b \, db \quad (8.98)$$

### 8.6.1.2. Funcția normalizată a densității de probabilitate a vitezei

Fracțiunea  $dp$  de perechi AB, avînd viteza relativă  $\mathbf{v}_r$  reprezintă fracțiunea perechilor AB care se mișcă simultan cu viteza în domeniul  $|\mathbf{v}_A, \mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A|$  pentru A și  $|\mathbf{v}_B, \mathbf{v}_B + d\mathbf{v}_B|$  pentru B. Dacă notăm cu  $f(\mathbf{v}_A)$  și  $f(\mathbf{v}_B)$ , funcțiile normalizate de densitate, atunci :

$$dp(\mathbf{v}_A \mathbf{v}_B) = f(\mathbf{v}_A) \cdot f(\mathbf{v}_B) \cdot d\mathbf{v}_A \cdot d\mathbf{v}_B \quad (8.99)$$

unde :

$$f(\mathbf{v}) = \frac{dp(\mathbf{v})}{dv} \quad (8.100)$$

cu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp(\mathbf{v}) = 1.$$

Forma explicită a funcțiilor  $f(\mathbf{v})$  decurge din situația experimentală care trebuie reprodusă. Se pot găsi două tipuri opuse de experimente.

a) *Echilibrul termic*. În acest caz se alege, în mod obișnuit, distribuția Boltzmann pentru  $f(\mathbf{v})$ :

$$f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( - \frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (8.101)$$

unde  $m$  reprezintă masa sistemului mobil și  $T$  temperatura absolută de echilibru.

b) *Viteza selectată*. Prin utilizarea unui aparat ideal, funcția densității devine o funcție delta Dirac.

$$f(v) = \delta(v - v^0). \quad (8.102)$$

Pentru a avea în vedere o situație mai realistă, această expresie poate fi înlocuită cu o funcție gaussiană sau lorentziană.

În figura 8.13 sînt redată diferite experiențe. În cazul reacțiilor în fascicule încrucișate, putem alege viteza individuală a doi parteneri; un

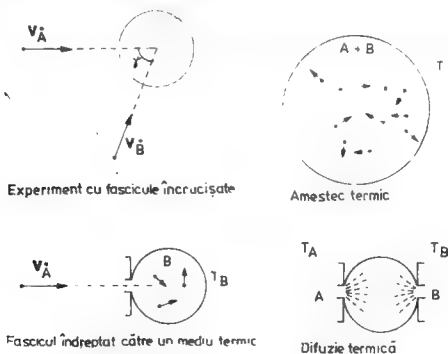


Fig. 8.13. — Cîteva modele experimentale pentru procesul de ciocnire.

focalizator și un selector de viteză sînt plasați pe cele două fascicule pentru a reduce domeniul vitezei atît ca direcție cît și ca mărime. Un asemenea

aparatură este prezentată în figura 8.14. Funcția corespunzătoare  $p(v_A v_B)$  devine, în caz ideal :

$$dp(v_A v_B) = \delta(v_A - v_A^0) \delta(v_B - v_B^0) dv_A dv_B \quad (8.103)$$

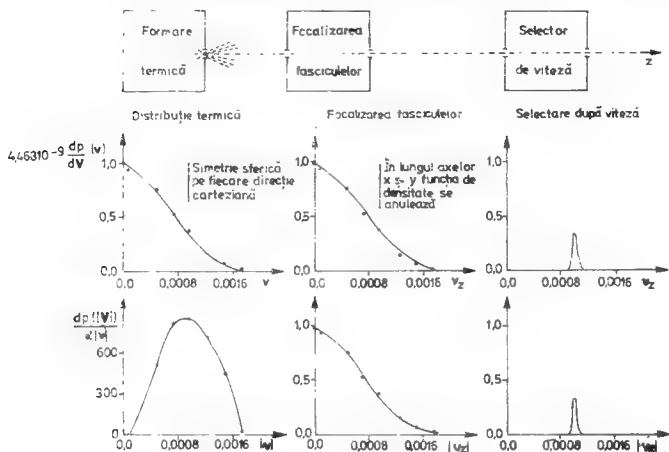


Fig. 8.14. — Obținerea fasciculelor localizate și cu viteză selectată pentru atomii de deuteriu la 500 K (distribuțiile nu sînt normalizate, iar viteza este dată în unități atomice).

iar norma vitezei relative ( $v_r$ ) :

$$v_r = (v_A^2 - 2v_A^0 v_B^0 \cos \gamma + v_B^2)^{1/2} \quad (8.104)$$

unde  $\gamma$  reprezintă unghiul de intersecție al fasciculelor.

Dimpotrivă, în echilibrul termic translational au loc ciocniri între sistemele A și B. Să presupunem (ca generalizare) că cele două temperaturi de echilibru sînt respectiv  $T_A$  și  $T_B$ . Pe baza funcției de distribuție a lui Boltzmann (8.101), vom scrie :

$$dp(v_A v_B) = \left( \frac{m_A m_B}{4\pi^2 k T_A T_B} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m_A v_A^2}{2kT_A} - \frac{m_B v_B^2}{2kT_B} \right) dv_A dv_B. \quad (8.105)$$

Deoarece frecvența de coliziune este independentă față de mișcarea centrului de masă, este convenabil să transformăm această ecuație în raport cu noile variabile  $v_r$ , viteza relativă și  $e$ , viteza centrului de masă.

Din diagrama lui Newton obținem :

$$\mathbf{v}_A = \mathbf{e} + \frac{m_B}{m_A + m_B} \mathbf{v}_r \quad (8.106a)$$

$$\mathbf{v}_B = \mathbf{e} + \frac{m_A}{m_A + m_B} \mathbf{v}_r, \quad (8.106b)$$

Dacă definim pe  $M$  și  $\mu$  ca :

$$M = m_A + m_B \quad (\text{masa totală}) \quad (8.107 a)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{masa redusă}) \quad (8.107 b)$$

putem scrie :

$$\begin{aligned} dp(\mathbf{v}_A \mathbf{v}_B) = & \left( \frac{\mu M}{4\pi^2 k^2 T_A T_B} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \left[ c^2 \left( \frac{m_A}{T_A} + \frac{m_B}{T_B} \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + 2\mu \mathbf{v}_r \mathbf{e} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) + \mu v_r^2 \left( \frac{m_B/T_A + m_A/T_B}{M} \right) \right] \right\} d\mathbf{v}_r d\mathbf{e}. \end{aligned} \quad (8.108)$$

Dacă ne imaginăm acum un amestec termic unde  $T_A = T_B = T$ , ecuația anterioară devine :

$$dp(\mathbf{v}_A \mathbf{v}_B) = \frac{(\mu M)^{3/2}}{(2\pi k T)^3} \exp \left( -\frac{M c^2 + \mu v_r^2}{2k T} \right) d\mathbf{v}_r d\mathbf{e}. \quad (8.109)$$

Cum frecvența de coliziune depinde numai de norma vectorului  $\mathbf{v}_r$ , vom integra o astfel de funcție după toate orientările vitezei relative și după viteza centrului de masă.

Deoarece :

$$d\mathbf{v}_r d\mathbf{e} = v_r^2 \sin \theta dv_r d\theta d\varphi dc_x dc_y dc_z, \quad (8.110)$$

atunci :

$$dp(v_r) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty dp(\mathbf{v}_r \mathbf{e}) \quad (8.111)$$

dă

$$dp(v_r) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\mu}{2k T} \right)^{3/2} v_r^2 \exp \left( -\frac{\mu v_r^2}{2k T} \right) dv_r. \quad (8.112)$$

Accasta nu este altceva decît distribuția Maxwell pentru viteza relativă. Înlocuind  $\mu/2k T$  cu  $\alpha$ , putem scrie :

$$dp(v_r) = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} v_r^2 \exp (-\alpha v_r^2) dv_r \quad (8.113)$$



Dacă A și B nu sînt atomizizolați ci molecule, se obțin aceleași expresii. Totuși masa redusă  $\mu$  trebuie generalizată :

$$\mu = \frac{M_A \cdot M_B}{M_A + M_B}, \quad (8.114)$$

unde  $M_A$  și  $M_B$  reprezintă masele totale ale sistemelor A și B. În figura 8.15 ilustrăm aceste distribuții pentru cîteva molecule mici și coliziuni atom-diatom. Caracteristicile sînt următoarele (vezi tabelul 8.1) :

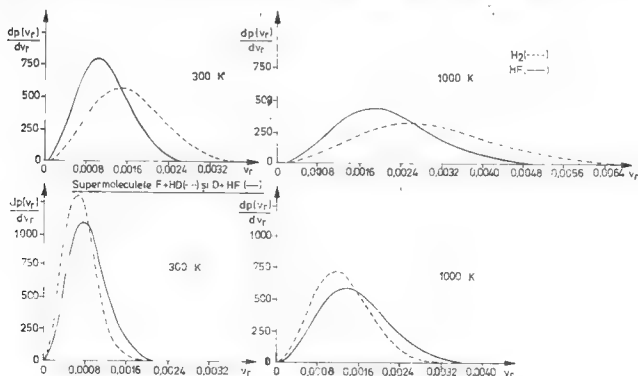


Fig. 8.15. - Distribuția vitezelor relative pentru sistemele moleculare  $H_2$ ,  $HF$ ,  $F + HD$  și  $D + HF$  (toate valorile sînt date în unități atomice).

Tabelul 8.1

Valorile caracteristice pentru distribuția Maxwell a vitezelor relative normalizate ( $1 \text{ u.a.} = 2,187653 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$ )

	$T(K)$	$10^{-5} \alpha$	$1000 v_{mp}$	$1000 p_-$	$1000 p_1$	$1000 \langle v \rangle$	$10^6 \langle v^2 \rangle$
<b><math>H_2</math></b>	300	4,831	1,439	0,674	2,173	1,623	3,105
	1000	1,449	2,628	1,230	3,967	2,964	10,349
<b><math>HF</math></b>	300	9,176	1,043	0,488	1,576	1,177	1,835
	1000	2,753	1,906	0,892	2,878	2,151	5,449
<b><math>F + HD</math></b>	300	24,500	0,633	0,296	0,955	0,714	0,600
	1000	7,499	1,155	0,541	1,744	1,303	2,000
<b><math>D + HF</math></b>	300	17,544	0,755	0,353	1,140	0,852	0,855
	1000	5,263	1,378	0,645	2,081	1,555	2,850

a) Viteza cea mai probabilă care corespunde maximului pe curba de distribuție este dată de :

$$v_{mp} = \sqrt{1/\alpha}, \quad (8.115)$$

unde :

$$\left( \frac{df(r)}{dr} \right)_{r_{mp}} = 0.$$

b) Cele două puncte de inflexiune ale curbei de repartiție apar la :

$$r_{\pm} = \sqrt{\left[ (1/\alpha) \left( \frac{5 \pm \sqrt{17}}{4} \right) \right]}. \quad (8.116)$$

cu

$$\left( \frac{d^2 f(r)}{dr^2} \right)_{r_{\pm}} = 0.$$

c) Viteza medie este dată de :

$$\langle r \rangle = \sqrt{4/\pi\alpha} \quad (8.117)$$

cu

$$\frac{\int_0^{\langle r \rangle} f(r) dr}{\int_0^{\infty} f(r) dr} = \frac{\int_{\langle r \rangle}^{\infty} f(r) dr}{\int_0^{\infty} f(r) dr} = \frac{1}{2}$$

d) Viteza pătratică medie (corelată cu energia medie) corespunde lui :

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2\alpha} \quad \text{și} \quad \langle \varepsilon \rangle = \frac{\mu \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT. \quad (8.118)$$

Aceste mărimi sînt proporționale cu  $\alpha^{-1/2}$  și pot fi clasificate în ordine crescătoare astfel :

$$r_- < r_{mp} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle} < v_+ \quad (8.119)$$

Coefficienții asociați sînt :

$$0,468 < 1,000 < 1,128 < 1,225 < 1,510.$$

Pentru ultimele două tipuri de experiențe date în figura 8.14, sînt plauzibile deducții similare (în cazul fascicului ultimei experiențe, în cazul difuziei termice integrarea în raport cu  $\theta$  și  $\varphi$  trebuie efectuată într-un domeniu limitat depinzînd de aparatul experimental ( $0 \leq \varphi, \theta \leq \pi$ ). În continuare, ne vom ocupa de reacțiile în amestec termic, în stare de echilibru.

### 8.6.1.3. Funcția normalizată a densității de probabilitate de rotație-vibrație

Frecvența de ciocnire depinde, de asemenea, de stările interne de rotație și vibrație când A și/sau B nu sînt atomi simpli. Dacă  $E_{v,J}$  reprezintă energia internă corespunzătoare și  $g_{v,J}$  ponderea statistică, statistica Boltzmann ne permite să scriem :

$$f(VJ) = \frac{g_{v,J}}{Q_{rv}} \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{kT}\right) \quad (8.120)$$

unde  $Q_{rv}$  este factorul de normare, numit și funcție de partiție și este egal cu :

$$Q_{rv} = \sum_{\text{toate stările } vJ} g_{v,J} \exp\left(-\frac{E_{v,J}}{kT}\right) \quad (8.121)$$

Într-un model evasiclastic, numerele  $J$  și  $V$  care caracterizează nivelul de rotație-vibrație au valori întregi corespunzătoare numerelor cuantice de rotație și vibrație. Evaluarea directă a unei asemenea funcții necesită cunoașterea primelor nivele de energie internă (în practică, se cere ca  $(E_{v,J} - \text{ZPE})/kT$  să fie cel puțin egal cu 9 dacă ZPE reprezintă energia punctului zero). În cele mai multe calcule se acceptă separarea mișcărilor de rotație și de vibrație.

$$f(VJ) = f(V) \cdot f(J). \quad (8.122)$$

Pentru un rotator rigid funcțiile  $f(J)$  sînt prezentate în tabelul 8.2.

Tabelul 8.2

Nivelele de energie de rotație și ponderea statistică pentru cîteva  
tipuri de molecule [29]

Molecula	Componen- tele momen- tului de inerție <sup>a)</sup>	Energia de rotație <sup>b)</sup>	Ponderea statistică <sup>c)</sup>
Liniară	$\alpha \quad \alpha \quad 0$	$AJ(J+1)$	$2J+1$
Giroscop simetric de tip oblat	$\alpha \quad \alpha \quad \beta$	$AJ(J+1) \dots (B-A)K^2$	$2J+1$ pentru $K=0$ $2(2J+1)$ pentru $K>0$
Giroscop simetric de tip prolat	$\alpha \quad \beta \quad \beta$	$BJ(J+1) + (A-B)K^2$	$2J-1$ pentru $K=0$ $2(2J+1)$ pentru $K>0$
Giroscop sferic	$\alpha \quad \alpha \quad \alpha$	$AJ(J+1)$	$(2J+1)^2$
Giroscop asimetric	$\alpha \quad \beta \quad \gamma$	<sup>d)</sup>	$2J+1$

<sup>a)</sup> Componentele momentului de inerție sînt date în ordine descrescătoare.

<sup>b)</sup> Unde  $A = \hbar^2/2\alpha$  și  $B = \hbar^2/2\beta$

<sup>c)</sup> La valoarea dată trebuie adăugată ponderea statistică datorată spinului nuclear.

<sup>d)</sup> Cuprinsă între energia giroscopului simetric de tip oblat, respectiv prolat, fără degenerarea corespunzătoare.

În plus, cînd ne interesează cele mai joase nivele ale energiei de vibrație, aproximația armonică poate fi considerată ca fiind destul de corectă :

$$f(V) = \prod_i f(v_i) = \prod_i \frac{1}{Q_i} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_i (v_i + \frac{1}{2})}{kT} \right], \quad (8.123)$$

unde :

$$Q_i = \sum_{j=0}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\hbar \omega_i (j + \frac{1}{2})}{kT} \right]. \quad (8.124)$$

Acste funcții  $f(VJ)$  sint prezentate în figura 8.16 pentru moleculele  $H_2$  și  $HF$ . Rezultă că starea fundamentală de vibrație este singura proba-

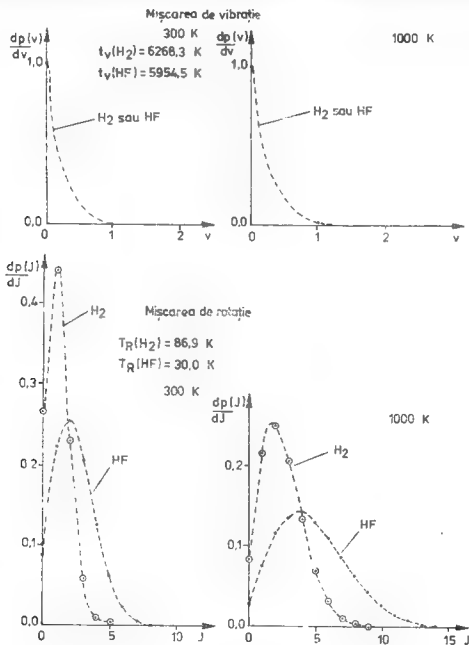


Fig. 8.16. — Funcția de distribuție pentru rotație-vibrație în  $H_2$  ( $\odot$ ) și  $HF$  (—).

bilă, chiar la 1 000 K. Cele mai probabile stări de rotație sînt

	la 300 K	la 1 000 K
Pentru $H_2$ :	$J = 1$	$J = 2$
Pentru $HF$ :	$J = 2$	$J = 4$

#### 8.6.1.4. Funcția densității de probabilitate pentru coordonatele interne și orientările moleculare

În cele din urmă, frecvența ciocnirii depinde de parametrii nucleari cînd A și/sau B nu sînt atomi simpli. De obicei, coordonatele interne (lungimile și unghiurile de legătură) sînt limitate la domeniul punctelor lor clasice de extrem interne și externe. Funcția de distribuție în spațiul fazelor pentru stările vibraționale liante de cea mai joasă energie poate fi găsită pe baza aproximării armonice. În coordonate normale, vom scrie:

$$\frac{dp(Q)}{dQ} = f(\{Q\}) = \prod_i f(Q_i) = \prod_i \frac{N_i}{(Q_i^{(+2)} - Q_i^{(-2)})^{1/2}}, \quad (8.125)$$

unde  $Q_i^{(\pm)}$  reprezintă punctele de extrem clasice asociate cu modul de vibrație  $i$  așa cum a fost dat anterior (ecuația (7.277)):

$$Q_i^{(\pm)} = \pm \sqrt{\left[ \frac{\hbar(2v_i + 1)}{\omega_i} \right]}$$

și  $N_i$  este factorul de normare astfel încît:

$$\int_{Q_i^{(-)}}^{Q_i^{(+)}} f(Q) dQ = 1.$$

Atunci găsim:

$$N_i = \frac{\pi}{2} \sin(Q_i^{(\pm)})^2. \quad (8.126)$$

O altă metodă pentru funcția densității va fi dată într-un paragraf care va urma.

Funcția de distribuție pentru orientările relative ale moleculelor A și/sau B în raport cu un sistem de coordonate fix este ușor de redat. Cînd B este un compus diatomic, se cer două coordonate:

și  $\theta$  cu  $0 \leq \theta \leq \pi$

$\varphi$  cu  $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ .

Pentru o moleculă care conține mai mult de doi atomi, este necesară o a treia coordonată

$\gamma$  cu  $0 \leq \gamma \leq 2\pi$ .

Funcțiile corespunzătoare ale densității au forma :

$$dp(\theta) = f(\theta) d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (8.127a)$$

$$dp(\varphi) = f(\varphi) d\varphi = \frac{1}{2\pi} d\varphi \quad (8.127b)$$

$$dp(\gamma) = f(\gamma) d\gamma = \frac{1}{2\pi} d\gamma. \quad (8.127c)$$

Definițiile obișnuite pentru aceste trei unghiuri sînt redată în figura 8.17.

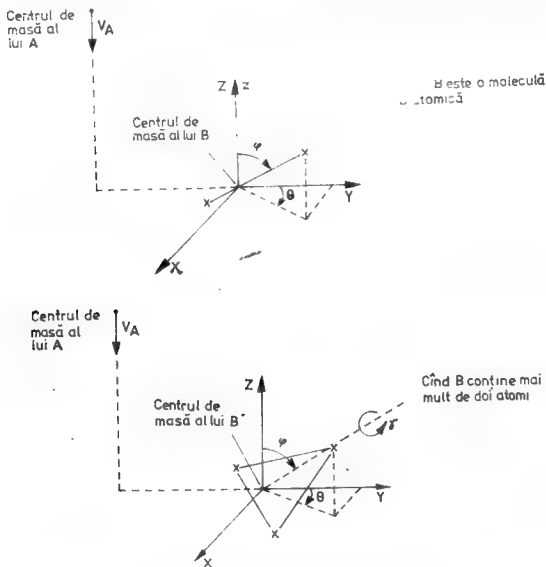


Fig. 8.17. - Parametrii moleculari relativi  $\theta$ ,  $\varphi$  și  $\gamma$ .

A mai rămas un parametru care trebuie totuși să fie luat în considerare : orientarea momentului de rotație unghiular. Dacă  $\eta$  măsoară unghiul dintre direcția spațială  $Z$  și axa de rotație, atunci

$$dp(\eta) = f(\eta) d\eta = \frac{1}{2\pi} d\eta \quad (8.128)$$

Să facem acum un rezumat al funcțiilor de densitate de probabilitate prezentate în acest paragraf. Dacă notăm cu  $\rho$  setul de variabile legate de coordonatele interne și de orientarea moleculară, atunci :

$$\rho_A = \{Q_1 \dots Q_{m_A}, \theta, \varphi, \gamma, \eta_i\}_{i \in A} \quad (8.129a)$$

$$\rho_B = \{Q_1 \dots Q_{m_B}, \theta, \varphi, \gamma, \eta_i\}_{i \in B} \quad (8.129b)$$

și

$$\rho = \{\rho_A, \rho_B\}$$

este un vector de  $3N-6$  coordonate. Expresia densității va fi dată de :

$$dp(p) = f(\rho) d\rho = f(\rho_A) f(\rho_B) d\rho_A d\rho_B. \quad (8.130)$$

#### 8.6.1.5. Frecvența totală a ciocnirilor

Din relațiile definite anterior (8.98) (8.103), (8.113), (8.122) și (8.130)) vom scrie frecvența totală a ciocnirilor :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot r_r \cdot 2\pi b \, db \cdot f(r_r) dr_r \cdot f(V_A V_B J_A J_B) \cdot f(\rho) d\rho. \quad (8.131)$$

Acum putem da o formulare mai explicită pentru câteva tipuri de experiențe  $A+B$ .

a) Ciocnirea atom-atom în fasciculele încrucișate :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b \, db (r_A^{0,2} + r_B^{0,2} - 2r_A^0 r_B^0 \cos \gamma)^{1/2} \quad (8.132)$$

b) Ciocnirea atom-atom în mediul termic :

$$dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b \, db \frac{4\alpha^{1/2}}{\sqrt{\pi}} r_r^3 \exp(-\alpha r_r^2) dr_r \quad (8.133)$$

c) Ciocnirea atom-diatom în fascicule transversale :

$$\begin{aligned} dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b \, db (r_A^{0,2} + r_B^{0,2} - 2r_A^0 r_B^0 \cos \gamma)^{1/2} f(V_B J_B) \times \\ \times f(r_B) dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin \theta_B d\theta_B \frac{1}{2\pi} d\varphi_B \frac{1}{2\pi} d\eta_B. \end{aligned} \quad (8.134)$$

d) Ciocnirea atom-diatom în mediul termic :

$$\begin{aligned} dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b \, db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} r_r^3 \exp(-\alpha r_r^2) dr_r f(V_B J_B) \times \\ \times f(r_B) dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin \theta_B d\theta_B \frac{1}{2\pi} d\varphi_B \frac{1}{2\pi} d\eta_B. \end{aligned} \quad (8.135)$$

e) Ciocnirea diatom-diatom în mediul termic :

$$\begin{aligned} dZ_{AB} = N_A N_B \cdot 2\pi b \, db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} r_r^3 \exp(-\alpha r_r^2) dr_r f(V_A J_A) \times \\ \times f(V_B J_B) f(r_A) dr_A f(r_B) dr_B \cdot \frac{1}{2} \sin \theta_A d\theta_A \cdot \frac{1}{2} \sin \theta_B d\theta_B \times \\ \times \frac{1}{2\pi} d\varphi_A \frac{1}{2\pi} d\varphi_B \frac{1}{2\pi} d\eta_A \frac{1}{2\pi} d\eta_B. \end{aligned} \quad (8.136)$$

f) Cioenirea atom-triatom în mediul termic :

$$\begin{aligned}
 dZ_{AB} = & N_A N_B \cdot 2\pi b db \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} r_r^2 \exp(-\alpha v_r^2) dr_r f(V_B J_B) \times \\
 & \times f(Q_1(B), Q_2(B), Q_3(B)) dQ_1 dQ_2 dQ_3 \times \\
 & \times \frac{1}{2} \sin \theta_B d\theta_B \frac{1}{2\pi} d\varphi_B \frac{1}{2\pi} d\gamma_B \frac{1}{2\pi} d\tau_B.
 \end{aligned} \quad (8.137)$$

## 8.6.2. Expresia constantei vitezei de reacție

Viteza de reacție este exprimată, în mod clasic, prin variația numărului de molecule reactante în unitatea de timp și de volum. O asemenea cantitate este considerată ca fiind proporțională cu numărul de particule din unitatea de volum, pentru fiecare din partenerii reactanți ( $N_A$  și respectiv  $N_B$ )

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = kN_A N_B, \quad (8.138)$$

unde  $k$  este constanta vitezei de reacție.

Conform paragrafului anterior găsim că viteza de reacție este egală cu numărul de ciocniri reactive pe unitatea de timp și volum. Aceasta înseamnă că este egală cu produsul dintre frecvența ciocnirilor  $Z_{AB}$  și eficiența ciocnirii  $P_{AB}$  :

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = \int P_{AB} dZ_{AB} \quad (8.139)$$

Eficiența ciocnirii  $P_{AB}$  este o funcție adimensională care depinde de aceeași factori ca și  $dZ_{AB}$  și este egală cu unitatea când ciocnirea este reactivă și zero altfel.

Integrarea redată în ultima formulă trebuie să includă toate situațiile experimentale disponibile. O astfel de integrare se poate efectua în două etape. Mai întâi vom face o medie a tuturor coordonatelor de orientare și a celor moleculare interne ( $\{\rho\}$ ) ca și a parametrului de ciocnire  $b$ . Acești factori nu pot fi modificați prin schimbarea tipului de experiment pe care îl facem. Apoi definim secțiunea eficace totală de reacție  $S(r_r, V, J)$  care depinde numai de factorii care au mai rămas : viteza relativă și numerele cuantice de rotație-vibrație :

$$S(r_r, V, J) = \int db \cdot 2\pi b \int d\rho f(\rho) P_{AB}(r_r, V, J, b, \rho). \quad (8.140)$$



De exemplu, pentru ciocnirea termică atom-diatom avem :

$$S(v_r VJ) = \int_0^\infty db \cdot 2\pi b \int_{Q^{(i)}}^{Q^{(f)}} dQ_B f(Q_B) \int_0^\pi d\theta_B \cdot \frac{1}{2} \sin \theta_B \times \\ \times \int_0^{2\pi} d\varphi_B \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau_B \cdot \frac{1}{2\pi} P_{AB}(v_r V_B J_B b Q_B \theta_B \varphi_B \tau_B). \quad (8.141)$$

Expresia vitezei de reacție devine :

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = N_A N_B \int_0^\infty dv_r v_r f(v_r) \sum_{VJ} f(VJ) S(v_r VJ), \quad (8.142)$$

unde termenul  $\sum_{VJ} f(VJ)$  include însumarea tuturor nivelelor de rotație-vibrație (el devine  $\sum_{VJK} f(VJK)$ , unde numărul cuantic  $K$  trebuie să fie inclus) pentru cei doi parteneri A și B dacă aceștia nu sînt atomi simpli.

Dezvoltarea corespunzătoare pentru o ciocnire termică atom-diatom este :

$$-\frac{dN_{AB}}{dt} = N_A N_B \int_0^\infty dv_r v_r^3 \cdot \frac{4\pi^{3/2}}{V^3} \exp(-\alpha v_r^2) \sum_{VJ} \frac{g_{VJ}}{Q} \exp\left(-\frac{E_{VJ}}{kT}\right) S(v_r VJ). \quad (8.143)$$

Comparînd cele două expresii ale vitezei de reacție (8.138) și (8.142) este ușor să obținem expresia constantei de viteză :

$$k(v_r VJ) = v_r S(v_r VJ). \quad (8.144)$$

Dacă introducem, în această expresie, repartitia de translație-rotatie-vibrație pentru proiectul experimental care ne interesează obținem :

$$k = -\frac{1}{N_A N_B} \frac{dN_{AB}}{dt} = \int_0^\infty dv_r f(v_r) \sum_{VJ} f(VJ) k(v_r VJ). \quad (8.145)$$

### 8.6.3. Calculul constantei vitezei de reacție

#### 8.6.3.1. Metoda de integrare Monte-Carlo

Integrala multidimensională redată mai sus pentru  $k(T)$  este nerezolvabilă în mod analitic. Cu toate acestea vom folosi cîteva procedee numerice. Cel mai simplu este metoda Monte Carlo [30]. Prin această metodă, evaluarea integralei se înlocuiește cu un estimator al ei care reprezintă media funcției ce urmează a fi integrată.

Să ne imaginăm o funcție  $\varphi(x_1 \dots x_n)$  care urmează a fi integrată în domeniul  $[0, 1]$ :

$$I = \int_0^1 \varphi(x_1 \dots x_n) dx_1 \dots dx_n. \quad (8.146)$$

Dacă  $\{\xi_{11} \dots \xi_{1p}, \dots, \xi_{n1} \dots \xi_{np}\}$  sînt  $p$  seturi de  $n$  numere aleatoare repartizate uniform în domeniul  $[0, 1]$ , atunci

$$\hat{\theta} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \varphi(x_1 = \xi_{1i} \dots x_n = \xi_{ni}) \quad (8.147)$$

este un estimator absolut corect pentru  $I$  ( $\lim_{p \rightarrow \infty} \hat{\theta} = I$ ) și varianța lui ( $\hat{\sigma}^2$ ) este:

$$\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p [\varphi(x_1 = \xi_{1i} \dots x_n = \xi_{ni}) - \hat{\theta}]^2 \quad (8.148)$$

Să reținem că în loc de numere aleatoare se pot folosi și serii nealeatoare (integrare diofantică). Atunci ecuația (8.147) trebuie înlocuită cu  $\hat{\theta} = 1/p \sum_{i=1}^p \varphi(\xi_i)$  [31].

Ecuația (8.148) ilustrează faptul că deviația standard  $\sigma$  scade cu  $p^{-1/2}$ . Pentru a reduce pe  $\sigma$  de două ori numărul total al evaluărilor funcționale  $p$  trebuie înmulțit cu patru. În continuare, metoda converge cu o viteză aproximativ independentă de dimensiunea integralei. În practică,  $\{\xi_1 \dots \xi_p\}$  sînt numere pseudoaleatoare unde  $\xi_{i+1}$  depinde de  $\xi_i$  în asemenea mod încît setul de elemente este uniform repartizat între 0 și 1 pentru toate valorile lui  $p$  care nu sînt prea mici.

Dacă vrem să integrăm o funcție dată  $\varphi(x)$  ponderată printr-o funcție de distribuție normalizată  $w(x)$ , pare mult mai util să transformăm integrala noastră în așa fel încît:

$$I = \int_0^1 \varphi(x) w(x) dx \quad (8.149)$$

devine:

$$I = \int_0^1 \varphi(\xi) d\xi. \quad (8.150)$$

cu

$$\xi_i = \int_0^{x_i} w(x) dx \quad (8.151)$$

pentru o funcție normată  $w$ , unde alegem  $x_i$  pentru a reproduce fiecare  $\xi_i$  corespunzător.

În general, cînd domeniul de integrare este  $[a, b]$  în loc de  $[0, 1]$  și dacă funcția  $w(x)$  este nenormalizată, ecuațiile devin :

$$I = \int_a^b w(x) \varphi(x) dx = \int_a^b w(x) dx \int_0^1 \varphi(\xi) d\xi, \quad (8.152)$$

$$I \approx \hat{\theta} = \frac{\int_a^b w(x) dx}{p} \sum_{i=1}^p \varphi(x_i), \quad (8.153)$$

cu :

$$\xi_i = \frac{\int_a^{x_i} w(x) dx}{\int_a^b w(x) dx} \quad (8.154)$$

Ultima ecuație înseamnă că pentru  $x_i$  alegem o asemenea valoare încît  $100 \times \xi_i$  la sută din valorile lui  $x$  să fie mai mici sau egale cu  $x_i$  conform funcției de distribuție  $w(x)$ . Ecuația (8.154) poate fi rezolvată prin procedee standard precum metoda Newton-Raphson.

Totuși, deoarece expresia are o singură rădăcină, este mai simplu să împărțim intervalul  $[a, b]$  în  $q$  părți (exemplu  $q = 10$ ); pentru fiecare valoare selectată  $x'$  calculăm elementul corespunzător  $\xi'$  și verificăm cît de aproape este  $\xi'_0$  de  $\xi_i$ . Reluăm procedeul nostru într-un interval mai mic  $[x'_0 - (b-a)/q, x'_0 + (b-a)/q]$  pînă cînd diferența  $|\xi'_0 - \xi_i|$  devine mai mică decît un prag de convergență dat.

O asemenea metodă este în special utilă cînd  $w(x)$  reprezintă repartiția vitezei  $v_i f(v_i)$ , pentru care metoda Newton-Raphson furnizează o convergență prea lentă pentru valori mici ale lui  $\xi_i$ .

Rezumînd acest paragraf putem spune că evaluarea integralei multiple poate fi înlocuită cu media funcției ce trebuie integrată pe un set de puncte alese la întîmplare. În continuare, discutăm procesul de aleatorizare în mod deosebit pentru ciocnirile termice atom-diatom. Generalizarea asupra oricărei alte reacții sau proiect experimentul este ușoară.

### 8.6.3.2. Calculul secțiunii eficace totale

*Aleatorizarea după  $\theta$ ,  $\varphi$  și  $\eta$*

Acești factori au ca funcții de ponderare :

$$w(\varphi) = w(\eta) = \frac{1}{2\pi}$$

$$w(\theta) = \frac{1}{2} \sin \theta.$$

Folosind trei numere aleatoare  $\xi_{i1}$ ,  $\xi_{i2}$ ,  $\xi_{i3}$  selectăm valorile inițiale pentru traiectoria  $i$  așa încît :

$$\varphi_i = 2\pi \xi_{i1} \quad (8.155a)$$

$$\eta_i = 2\pi \xi_{i2} \quad (8.155b)$$

$$\theta_i = \arccos(2\xi_{i3} - 1) \quad (8.155c)$$

### Aleatorizarea după $b$

Pe o asemenea direcție spațială, funcția de ponderare este :

$$w(b) = b.$$

Deoarece potențialul dintre un atom și o moleculă are un domeniu limitat, putem presupune că pentru un parametru de impact  $b \geq b_{\max}$  traiectoria devine nereactivă.

$$P_{AB} = 0 \quad b \geq b_{\max}. \quad (8.156)$$

Considerăm doar integrarea pe domeniul  $[0, b_{\max}]$ ; funcția normalizată de densitate este :

$$w(b) = \frac{2b}{b_{\max}^2}.$$

Valorile inițiale ale lui  $b$  vor fi luate ca :

$$b_i = b_{\max} \xi_{i,4}. \quad (8.157)$$

Totuși, un astfel de proces nu este statistic eficient deoarece supra-ponderează valorile mari ale lui  $b$ , în timp ce traiectoriile reactive tind să apară la valori mici. Rămâne, totuși, o expresie mai bună :

$$b_i = b_{\max} \xi_{i,4}. \quad (8.158)$$

care corespunde unei distribuții uniforme.

*Aleatorizarea pe coordonate normale sau pe alte coordonate interne înrudite*

Aleatorizarea valorilor inițiale pe coordonate interne poate fi obținută folosind ecuația (8.125).

$$\xi_{i,5} = \frac{\int_{Q^{(-)}}^{Q^{(+)}} f(Q) dQ}{\int_{Q^{(-)}}^{Q^{(+)}} f(Q) dQ} \quad (8.159a)$$

unde  $Q^{(+)}$  și  $Q^{(-)}$  reprezintă valorile punctelor clasice de extrem local (ecuația (7.277)). Dorim să mergem dincolo de aproximația armonică și să introducem efectul de rotație. Funcția  $f$  care apare în (8.159 a) depinde de potențialul intramolecular ca și de numerele cuantice de rotație și vibrație. Forma ei analitică nu este cunoscută în practică. În cazul particular al moleculelor diatomice, putem înlocui (8.159 a) cu :

$$\xi_{i,5} = \frac{\int_{R_-}^R G(RVJ) dR}{\int_{R_-}^R G(RVJ) dR} \quad (8.159b)$$

unde  $R$  reprezintă distanța interatomică. Pentru a depăși această dificultate, înlocuim integrala după faza de vibrație printr-una oarecum echivalentă după perioada de vibrație :

$$G(R) dR = \frac{dt}{\tau_{1/2}}, \quad (8.160)$$

unde  $\tau_{1/2}$  este semiperioada de vibrație.

Un asemenea procedeu este utilizabil atâta timp cît distribuția după timp este plată indiferent de forma funcției de distribuție radială  $G$ . Atunci :

$$\xi_{i5} = \frac{t_i}{\tau_{1/2}}. \quad (8.161)$$

Dacă pornim de la un timp inițial  $t_0$  egal cu  $-t_i$ , cu o distanță de separare inițială  $\rho'_0$  (rază de reacție inițială) (vezi figura 8.18) astfel încît :

$$|\rho'_0|_i = \{ |V(\rho_0^2 - b^2) + |v_r|t_i|^2 + b^2 \}^{1/2}. \quad (8.162)$$

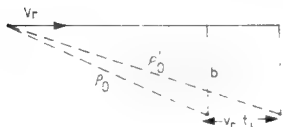


Fig. 8.18. — Schemă pentru obținerea fazei de vibrație.

și cu o separare internucleară inițială care alternează între  $R_+$  și  $R_-$ , atunci la valoarea zero pe scala timpului atingem valoarea corectă pentru faza de vibrație.

### Calculul valorilor punctelor de extrem

Valorile punctelor de extrem ( $R_+$ ) sînt, în mod clasic, rădăcinile următoarei ecuații pentru molecula diatomică :

$$E_{vJ} = \frac{J(J+1)h^2}{2\mu R_{\pm}^2} + V(R_{\pm}) - V(R_e) \quad (8.163)$$

unde  $V(R)$  reprezintă energia potențialului internuclear,  $R_e$  reprezintă distanța internucleară de echilibru, iar  $E_{vJ}$  este energia de rotație-vibrație care se caracterizează prin numerele cuantice  $J$  și  $V$ . Presupunem că  $E_{vJ}$  are următoarea formă :

$$E_{vJ} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \\ - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) J(J+1) \quad (8.164)$$

care se leagă de curba energiei potențiale :

$$V(R - R_e) = \frac{k}{2} (R - R_e)^2 + \frac{g}{6} (R - R_e)^3 + \frac{j}{24} (R - R_e)^4 \quad (8.165)$$

în așa fel încît

$$\begin{aligned} \omega_e &= \sqrt{k/\mu} \\ B_e &= (2\pi R_e^2)^{-1} \\ \omega_e x_e &= \frac{3}{2\omega_e^2 \mu^2} \left( -\frac{5g^2}{72\omega_e^2 \mu} - \frac{j}{24} \right) \\ \alpha_e &= -\frac{4 B_e^3 R_e^3 g}{\omega_e} = 6 B_e^2 \omega_e \\ D_e &= \frac{4 B_e^3}{\omega_e} \end{aligned} \quad (8.166)$$

Ecuația (8.163) poate fi rezolvată prin metoda Newton-Raphson. Dacă :

$$G(R_{\pm}) = AR_{\pm}^2 + V(R_{\pm}) - B = 0 \quad (8.167)$$

cu :

$$A = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

și

$$B = V(R_e) + E_{vJ}$$

atunci :

$$G(R_{\pm} + \hbar) \simeq G(R_{\pm}) + \left[ \frac{dG(R)}{dR} \right]_{R_{\pm}} \hbar \quad (8.168)$$

Pentru un pas  $\hbar$  mic, vom scrie :

$$\hbar \simeq \frac{G(R_{\pm} + \hbar)}{[dG(R)/dR]_{R_{\pm} + \hbar}} \quad (8.169)$$

$$\hbar \simeq \frac{AR^{-2} + V(R) - B}{[dV(R)/dR]_R - 2A/R^3} \quad (8.170)$$

Următoarea valoare de încercare pentru  $R$  va fi  $R-h$  până când  $h$  se apropie cât se poate de mult de zero. Tabelul 8.3 furnizează câteva valori pentru punctele de extrem  $R_+$  și  $R_-$  în moleculele HD și HF.

Tabelul 8.3

Puncte de extrem și semiperioade de vibrație pentru moleculele de HD și HF (în unități atomice)<sup>a)</sup>

V	J		HD <sup>b)</sup>	HF <sup>c)</sup>
0	0	$R_{(-)}$	1,21	1,64
		$R_{(+)}$	1,66	2,02
		$\tau_{1/2}$	194,98	201,42
0	1	$R_{(-)}$	1,21	1,64
		$R_{(+)}$	1,66	2,02
		$\tau_{1/2}$	195,26	201,51
1	0	$R_{(-)}$	1,10	1,54
		$R_{(+)}$	1,89	2,21
		$\tau_{1/2}$	197,78	207,32
1	1	$R_{(-)}$	1,10	1,54
		$R_{(+)}$	1,89	2,21
		$\tau_{1/2}$	197,96	207,41

a) Pentru lungime: 1 u.a. = 0,529167 Å; pentru timp: 1 u.a. = 2,41888 · 10<sup>-17</sup>s; pentru viteză: 1 u.a. = 2,187653 · 10<sup>8</sup>cm s<sup>-1</sup>.

b)  $R_e(\text{HD})=1,40\text{u.a.}$ ; c)  $R_e(\text{HF})=1,81\text{u.a.}$

### Calculul semiperioadei

Pentru a obține valoarea  $\tau_{1/2}$  (pentru ecuația (8.161)) care reprezintă timpul asociat cu mișcarea nucleului de la  $R_-$  la  $R_+$ , trebuie să integrăm expresia:

$$\tau_{1/2} = \int_{R_-}^{R_+} \frac{dR}{v(R)} \quad (8.171)$$

unde  $v(R)$  reprezintă viteza nucleară. Obținem pe  $v(R)$  din expresia energiei totale asociată cu mișcarea de vibrație:

$$E_{VJ} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + V(R) - V(R_e) = \frac{2v(R)^2}{2} \quad (8.172)$$

În figura 8.19 prezentăm funcția  $v(R)$  pentru molecula HF. Integrarea lui  $dR/v(R)$  poate fi ușor obținută printr-o metodă a trapezelor. Valorile obținute pentru semiperioade pentru HF și HD sînt redată în tabelul 8.3.

### Calculul secțiunii eficace

După ce condițiile inițiale au fost selectate în conformitate cu procesul de aleatorizare, putem înlocui integrala multiplă pentru  $\varphi$ ,  $\theta$ ,  $\tau$ ,  $b$  și  $R$  (sau  $Q$ ) printr-o însumare simplă a tuturor traiectoriilor. Atunci:

$$S(r_r, J, V) = \frac{2\pi b_M^2}{p} \sum_{i=1}^r \xi_{i4} P_r(i) \quad (8.173)$$

unde  $p$  reprezintă numărul total al traiectoriilor, iar  $P_r(i)$  eficacitatea traiectoriei  $i$ . Să notăm că  $P_r$  este egal cu 1 dacă traiectoria este reactivă iar altfel este zero.

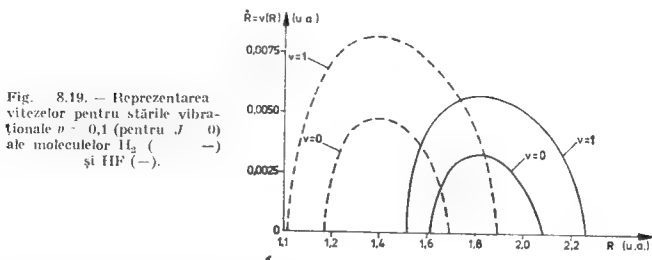


Fig. 8.19. — Reprezentarea vitezelor pentru stările vibraționale  $v = 0, 1$  (pentru  $J = 0$ ) ale moleculelor  $\text{H}_2$  (—) și  $\text{HF}$  (---).

### 8.6.3.3. Calculul constantelor totale de viteză

Mai rămân trei factori,  $v_r$ ,  $V$  și  $J$ , spre a fi selectați în mod adecvat în funcție de situația experimentală ce urmează a fi simulată.

#### Aleatorizarea după $v_r$

Deoarece energia totală ( $E_{\text{tot}}$ : suma energiei de ciocnire  $E_{\text{cloc}}$  sau  $\mu_{AB} v_r^2/2$  și a energiei de rotație-vibrație  $E_{v,J}$ ) trebuie să fie mai mare sau egală cu bariera de potențial ( $E^*$ ) dintre reactanți și produși, nu este util să calculăm traiectoriile care au o viteză relativă prea mică. Cea mai mică valoare utilă ( $v_m$ ) pentru  $v_r$  va fi:

$$v_m = \left[ \frac{2(E^* - E_{v,J})}{\mu_{AB}} \right]^{1/2} \quad (8.174)$$

unde  $\mu_{AB}$  reprezintă masa redusă totală a reactanților:

$$\mu_{AB} = \frac{M_A}{M_A + M_B} M_B \quad (\text{ecuația 8.114})$$

Vitezele relative selectate ( $v_r$ ) vor fi rădăcinile din:

$$\xi_{v,6} = \frac{\int_{v_m}^{v_i} v_r f(v_r) dv_r}{\int_{v_m}^{\infty} v_r f(v_r) dv_r} \quad (8.175)$$



(trebuie să calculăm această expresie numai în cazul mediului termic) unde :

$$f(v_r) = \frac{4\alpha^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha v_r^2) v_r^2 dv_r \quad (\text{ecuația (8.113)})$$

cu

$$\alpha = \frac{\mu}{2kT}$$

Aceasta devine :

$$\begin{aligned} \xi_{r,6} &= \frac{\int_{r_m}^{r_i} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2) dv_r}{\int_{r_m}^{\infty} v_r^3 \exp(-\alpha v_r^2) dv_r} \\ &= 1 - \frac{(\alpha v_i^2 + 1) \exp(-\alpha v_i^2)}{(\alpha v_m^2 + 1) \exp(-\alpha v_m^2)} \end{aligned} \quad (8.176)$$

O astfel de ecuație poate fi ușor calculată prin metoda numerică descrisă anterior (vezi metoda de mediere Monte Carlo). Observăm că  $\int_0^{\infty} v_r f(v_r) dv_r$  nu este normalizată.

#### *Aleatorizarea după $J$ și $V$*

Dacă se presupune separarea dintre mișcarea de rotație și cea de vibrație, vom scrie :

$$\xi_{i7} = \frac{1}{Q_J} \sum_{j=0}^{J_i} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)^{*}) \quad (8.177)$$

$$\xi_{i8} = \frac{1}{Q_V} \sum_{v=0}^{V_i} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right), \quad (8.178)$$

unde funcțiile de partiție de rotație și vibrație sînt :

$$Q_J = \sum_{j=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (8.179)$$

$$Q_V = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right). \quad (8.180)$$

<sup>\*)</sup> În ecuația (8.177)  $g_j$  reprezintă ponderea statistică pentru rotație (vezi tabelul 8.2) ; suma după  $j$  trebuie extinsă și asupra lui  $k$  pentru moleculele giroscop simetric.

Ca și în metoda evasiclasică, numerele  $r$  și  $j$  sînt valori întregi și se cere ca  $V$ , și  $J$ , să fie soluțiile întregi cele mai apropiate ale ecuațiilor precedente (8.177) și (8.178).

Calculul lui  $E_j$  și  $E_r$  trebuie să se facă presupunînd aproximația armonică :

$$E_j = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \quad (8.181)$$

$$E_r = \left( r + \frac{1}{2} \right) \omega_e \quad (8.182)$$

sau adăugînd contribuția anarmonică (presupunînd  $\alpha_e \simeq 0$ ).

Dacă nu se poate presupune separarea mișcărilor, primele ecuații pot fi rezolvate iterativ, pînă cînd :

$$\xi_{i7} = \frac{1}{Q_{vj}} \sum_{j=0}^{J_i} g_j \exp\left(-\frac{E_{vj}}{kT}\right) \quad (8.183)$$

$$\xi_{i8} = \frac{1}{Q_{vj}} \sum_{v=0}^{V_i} g_v \exp\left(-\frac{E_{vj}}{kT}\right) \quad (8.184)$$

cu :

$$Q_{vj} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{v=0}^{\infty} g_j \exp\left(-\frac{E_{vj}}{kT}\right). \quad (8.185)$$

### Calculul constantei de viteză

Presupunînd o aleatorizare corectă pe  $\mathbf{V}$ ,  $\mathbf{J}$  și  $r$ , expresia constantei de viteză devine, pe baza metodei Monte Carlo :

$$k(T) = \frac{1}{q} \sum_{i=1}^q S(V_i, J_i, r_i) \quad (8.186)$$

unde :

$$A = \frac{2}{\sqrt{\pi} x} (x v_m^2 + 1) \exp(-x v_m^2).$$

Coefficientul  $A$  corespunde factorului de normare a integralei după viteza relativă :

$$A = \int_0^{\infty} v_r f(v_r) dv_r \quad (8.187)$$

după cum reiese prin schimbarea de variabilă de la  $v_r$  la numărul aleator  $\xi$ .

Pentru coliziunea atom-diatom în mediul termic avem nevoie de opt seturi de numere aleatoare ( $\xi_{ij}$  pentru  $i = 1, p$  și  $j = 1, 8$ ). Putem

satisface această cerință prin utilizarea unui singur vector al numerelor distribuite la întâmplare. ( $\xi_k$  pentru  $k = 1, 8p$ ); primele opt valori de la  $\xi_1$  la  $\xi_8$  se folosesc ca  $\xi_{11}, \dots, \xi_{18}$ , următoarele opt valori de la  $\xi_9$  la  $\xi_{16}$  devin  $\xi_{21}, \dots, \xi_{28}$  ș.a.m.d. până cînd  $\xi_k$  înlocuiește pe  $\xi_{p8}$ .

## 8.7. Dependența de temperatură a constantei vitezei de reacție

Ultima expresie definită ilustrează dependența constantei vitezei de reacție de temperatură atîta timp cît funcțiile de distribuție  $f(r_r)$  și  $f(VJ)$  sînt dependente de temperatură [32]. Atunci, putem scrie :

$$k(T) = \int dr_r f(r_r, T) \sum_{VJ} f(VJ, T) k(r_r, VJ). \quad (8.188)$$

Deoarece am limitat discuția noastră la cazul unui amestec termic, constanta generală a vitezei este :

$$k(T) = \int dr_r \frac{4r_r^2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\mu}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\mu r_r^2}{2kT} \right) \sum_{VJ} \frac{g_{VJ}}{Q_{rv}} \times \\ \times \exp \left( -\frac{E_{VJ}}{kT} \right) k(r_r, VJ) \quad (8.189)$$

### 8.7.1. Expresia de tip Arrhenius [33]

Ecuția (8.189) se poate scrie, de asemenea, în funcție de energia de ciocnire. Amintindu-ne că :

$$E_c = \frac{\mu v_r^2}{2} \quad (8.190)$$

atunci :

$$k(T) = \frac{(2/kT)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2} Q_{rv}(T)} \sum_{VJ} g_{VJ} \int E_c \exp \left( -\frac{E_c + E_{VJ}}{kT} \right) S(E_c, VJ) dE_c \quad (8.191)$$

Pentru a simplifica scrierea acestei ultime expresii, să introducem funcția  $\varphi_*$  definită ca :

$$\varphi_*(E_c, VJ, T) = E_c g_{VJ} \exp \left( -\frac{E_c + E_{VJ}}{kT} \right) S(E_c, VJ). \quad (8.192)$$

Atunci :

$$k(T) = \frac{(2/kT)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2} Q_{rv}(T)} \sum_{VJ} \int_0^\infty \varphi_*(E_c, VJ, T) dE_c \quad (8.193)$$

și

$$\ln k(T) = \ln \frac{(2/kT)^{3/2}}{(\pi\mu)^{1/2}} - \frac{3}{2} \ln T - \ln Q_{rv}(T) + \ln \left( \sum_{VJ} \int \varphi_* dE_c \right) \quad (8.194)$$

ca :

$$\frac{d\varphi_*}{dT} = \frac{E_c + E_{VJ}}{kT^2} \varphi_* \quad (8.195)$$

Din derivata lui  $\ln k(T)$  (8.194) față de  $T$  găsim că :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{1}{k T^2} \left[ \frac{\sum_{VJ} \int_0^\infty (E_c + E_{rJ}) \varphi_*(E_c + E_{rJ}) dE_c}{\sum_{VJ} \int_0^\infty \varphi_*(E_c + E_{rJ}) dE_c} - \frac{3}{2} k T - k T^2 \frac{d \ln Q_{rr}(T)}{dT} \right] \quad (8.196)$$

unde primul termen este, pur și simplu, valoarea medie a sumei  $E_c + E_{rJ}$  (care reprezintă energia internă totală). Să notăm acest termen  $\langle E_* \rangle$ . Cel de-al doilea termen reprezintă energia de translație relativă a reactanților, iar ultimul corespunde energiei medii de vibrație- rotație. Să înlocuim acești ultimi doi termeni prin  $\langle E_R \rangle$ . Vom scrie acum :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle}{k T^2} = \frac{E_a}{k T^2} \quad (8.197)$$

Expresia este foarte apropiată de cea a lui Arrhenius, dar nu s-a făcut încă nici o presupunere referitoare la independența diferenței  $\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle$  de temperatură. De asemenea, putem numi diferența  $\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle$  energie de activare de tip Arrhenius. Independența de temperatură apare la îndeplinirea următoarei condiții :

$$\frac{d}{dT} (\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle) = 0 \quad (8.198)$$

unde :

$$\frac{d \langle E_* \rangle}{dT} = \frac{\langle E_*^2 \rangle - (\langle E_* \rangle)^2}{k T^2} = C_* \quad (8.199)$$

$$\text{și} \quad \frac{d \langle E \rangle}{dT} = \frac{3}{2} k + \frac{\langle E_{rJ}^2 \rangle - (\langle E_{rJ} \rangle)^2}{k T^2} = C_v - \frac{3}{2} k \quad (8.200)$$

unde  $C_v$  reprezintă capacitatea calorică a reactanților ; scăderea termenului  $\frac{3}{2} k$  se impune numai cînd trebuie să considerăm numai mișcarea relativă  $\left( \frac{3}{2} k \text{ în loc de } \frac{3}{2} k + \frac{3}{2} k \right)$ . Condiția anterioară poate fi scrisă într-o nouă formă :

$$C_* \simeq C_v - \frac{3}{2} k. \quad (8.201)$$

Să presupunem, acum, că secțiunea eficace  $S(E_c + E_{rJ})$  se anulează la o energie de ciocnire mai mică decît o valoare  $E_c^0$  dată și crește pentru ener-

gii de ciocnire mai mari pînă la o valoare asimptotică  $S_0$ . Astfel, ne putem imagina o formă analitică simplă precum :

$$S(r, V, J) = S_0 \{1 - \exp(-\alpha[E_c - E_c^0])\} \quad \text{pentru } E_c \leq E_c^0$$

$$S(r, V, J) = 0 \quad \text{pentru } E_c \geq E_c^0 \quad (8.202)$$

Putem discuta, în continuare, exemplul simplu al constantei vitezei  $k_{rJ}$  pentru valori date ale lui  $J$  și  $V$ .

$$k_{rJ} = \frac{(2kT)^{3/2}}{V(\pi\mu)} S_0 \int_{E_c^0}^{\infty} E_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \{1 - \exp(-\alpha[E_c - E_c^0])\} dE_c \quad (8.203)$$

unde s-a suprimat, spre simplificare, dependența secțiunii eficace de  $J$  și  $V$ . Deoarece :

$$I(a) = \int_a^{\infty} y \exp(-y) dy = \exp(-a)[1 + a] \quad (8.204)$$

putem scrie :

$$k_{rJ}(T) = 4S_0 V \left( \frac{kT}{2\pi\mu} \right) \left\{ I\left(\frac{E_c^0}{kT}\right) - \frac{\exp(\alpha E_c^0)}{(1 + \alpha kT)^2} I\left(E_c^0 \left[ \frac{1}{kT} + \alpha \right]\right) \right\} \quad (8.205)$$

sau

$$k_{rJ}(T) = 4S_0 V \left( \frac{kT}{2\pi\mu} \right) \exp\left(-\frac{E_c^0}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{E_c^0}{kT} - \frac{1 + E_c^0/kT + E_c^0\alpha}{(1 + \alpha kT)^2} \right]$$

Constanta de viteză se anulează cînd  $\alpha$  tinde către zero, iar cînd  $\alpha$  crește pînă la o valoare infinită, găsim :

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} k_{rJ}(T) = 4S_0 V \left( \frac{kT}{2\pi\mu} \right) \exp\left(-\frac{E_c^0}{kT}\right) \left[ 1 + \frac{E_c^0}{kT} \right] \quad (8.206)$$

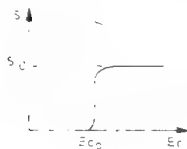


Fig. 8.20. — Profilul secțiunii eficace totale pentru  $\alpha = \infty$ .

Această situație corespunde cu o secțiune eficace asemănătoare celei prezentată în figura 8.20. Din ecuația (8.205) scoatem energia de activare (de tip Arrhenius)

$$\begin{aligned}
 E_a &= \langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle = kT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} = \\
 &= \frac{kT}{2} + E_c^0 + \frac{2 \alpha k^2 T^2 \frac{1 + E_c^0/kT + E_c^0 \alpha}{(1 + \alpha kT)^3} - E_c^0 \left[ 1 - \frac{1}{(1 + \alpha kT)^2} \right]}{1 + \frac{E_c^0}{kT} - \frac{1 + E_c^0/kT + E_c^0 \alpha}{(1 + \alpha kT)^2}} = \\
 &= -\frac{kT}{2} + E_c^0 + \frac{k^2 T^2 (2 - \alpha E_c^0 - \alpha^2 E_c^0 kT)}{(1 + \alpha kT)(E_c^0 + 2kT + \alpha E_c^0 kT + \alpha k^2 T^2)} \quad (8.207)
 \end{aligned}$$

cu :

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle) = \infty \quad (8.208)$$

și

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} (\langle E_* \rangle - \langle E_R \rangle) = \frac{kT}{2} + \frac{E_c^0}{1 + kT/E_c^0} \quad (8.209)$$

Aceasta demonstrează că și pentru  $E_c^0$  egal cu zero, energia de activare de tip Arrhenius, pentru valori date  $V$  și  $J$ , trebuie să fie pozitivă și cuprinsă în domeniul  $[kT/2, \infty]$ . Cea mai mică valoare,  $kT/2$ , corespunde ca mărime energiei asociate cu translația de-a lungul căii de reacție.

### 8.7.2. Teoria stării de tranziție

Să scriem acum expresia  $k(T)$  astfel încât să găsim, în mod explicit, funcția de partiție pentru translația relativă. În mod obișnuit, această funcție are forma :

$$Q_{tr} = V \left( \frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.210)$$

Cum :

$$k(T) = \frac{4(\mu/2kT)^{3/2}}{V \pi Q_{trJ}} \sum_{VJ} g_{VJ} \int v_r^3 \exp \left( -\frac{E_c + E_{VJ}}{kT} \right) S(r, VJ) dr,$$

atunci :

$$k(T) = \frac{4\pi V \mu^3}{h^3 Q_{tr} Q_{VJ}} \sum g_{VJ} \int v_r^3 \exp \left( -\frac{E_c + E_{VJ}}{kT} \right) S(r, VJ) dr \quad (8.211)$$

Conform principiului Heisenberg, pentru fiecare direcție carteziană avem :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x = \hbar \quad (8.212a)$$

sau

$$\Delta v_x \cdot \Delta x = \frac{h}{\mu} \quad (8.212b)$$

Dacă notăm cu  $\tau_1$  și  $\tau_2$  volumele elementare din spațiile poziției și vitezei în care două situații nu sînt fizic distincte, atunci :

$$\tau_1 \cdot \tau_2 = \frac{h^3}{\mu^3} \quad (8.213)$$

Constanta vitezei de reacție devine, prin introducerea lui (8.213) în (8.211) :

$$k(T) = \frac{kT}{h} \cdot \frac{V}{Q_{VJ} Q_{tr}} \sum_{VJ} g_{VJ} \int \frac{4\pi r_r^2 dr_r}{\tau_2} \times \\ \times \int \frac{(h/kT) r_r \cdot 2\pi b db}{\tau_1} \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(b, r_r, VJ), \quad (8.214)$$

unde  $4\pi r_r^2 dr_r / \tau_2$  corespunde numărului de moduri distincte de a găsi pe  $r_r$  între  $r_r$  și  $r_r + dr_r$  în spațiul vitezelor iar  $(h/kT) r_r \cdot 2\pi b db / \tau_1$  corespunde pozițiilor distincte pentru o viteză relativă dată și pentru un parametru de ciocnire în domeniul  $[b, b + db]$ . Secțiunea eficace adimensională rămasă  $S(b, r_r, VJ)$  reprezintă factorul de eficiență care selectează numai condițiile reactive pentru  $b, r_r, V$  și  $J$ . Pentru toate aceste motive, introducem funcția de partiție  $Q_*$  definită ca :

$$Q_* = \frac{8\pi^2 \mu}{h^2 k T} \sum_{VJ} g_{VJ} \int E_c \exp\left(-\frac{E_c + E_{VJ}}{kT}\right) S(E_c, VJ) dE_c \quad (8.215)$$

Constanta vitezei de reacție capătă o formă simplă :

$$k(T) = \frac{kT}{h} \cdot V \frac{Q_*(T)}{Q_{tr}(T) Q(T)} \quad (8.216)$$

sau înlocuind  $Q_{tr} Q_{tr}$  prin  $Q_R$  care corespunde unei funcții de partiție relative a reactanților :

$$k(T) = \frac{kT}{h} \cdot V \frac{Q_*(T)}{Q_R(T)} \quad (8.217)$$

Să luăm acum logaritmul ultimei expresii :

$$\ln k(T) = \ln \frac{kV}{h} + \ln T + \frac{kT \ln Q_* - kT \ln Q_R}{kT} \quad (8.218)$$

Amintindu-ne relația termodinamicii statistice :

$$F = -kT \ln Q \quad (8.219)$$

obținem :

$$\ln k(T) = \ln \left( \frac{kV}{h} \right) + \ln T - \frac{F_* - F_r}{kT} \\ = \ln \left( \frac{kV}{h} \right) + \ln T - \frac{\Delta F_*}{kT} \quad (8.220)$$

Această ecuație este foarte apropiată de cea dedusă din teoria stării de tranziție, denumită și teoria vitezelor absolute. Cu toate acestea, în cazul de față nu se face vreo presupunere cu privire la proprietățile stării de tranziție. Dacă derivăm acum expresia precedentă a lui  $\ln k(T)$  în raport cu temperatura, se găsește :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln Q_*}{dT} - \frac{d \ln Q_R}{dT} \quad (8.221)$$

Din termodinamica statistică știm că :

$$E = kT^2 \frac{d \ln Q}{dT} \quad (8.222)$$

Expresia precedentă (8.221) devine

$$\begin{aligned} \frac{d \ln k(T)}{dT} &= \frac{1}{kT^2} (kT + E_* - E_R) \\ &= \frac{1}{kT^2} (kT + \Delta E_*). \end{aligned} \quad (8.223)$$

Prin urmare, între  $\Delta E_*$  și  $E_a$  există un termen  $kT$  pe care l-am dedus anterior

$$\Delta E_* = E_a - kT. \quad (8.224)$$

Un asemenea rezultat arată că limita mai mică pentru  $\Delta E_*$  (conform discuției de la ecuația (8.209) este :

$$\Delta E_* = - \frac{kT}{2}.$$

Totuși, deoarece :

$$F = E - TS$$

găsim că :

$$S_* = \frac{\Delta E_* - \Delta F_*}{T}. \quad (8.225)$$

### 8.7.3. Rezumat

Constanta vitezei se poate scrie sub forma :

$$k(T) = \frac{kTV}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_*}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E_*}{kT}\right) \quad (8.226)$$



sau :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (8.227)$$

unde :

$$A = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right)$$

Aceste expresii sînt formal identice cu ecuația lui Arrhenius și cu relația obținută prin teoria stării de tranziție, dar ele nu justifică, în nici un caz, presupunerile diferite care s-au făcut pentru obținerea lor. În particular, nu introducem conceptul de stare de tranziție și nu presupunem independența de temperatură a unor parametri ca :  $E_a$ ,  $A$ ,  $\Delta S^\ddagger$  și  $\Delta E^\ddagger$ . În cazul de față, vom trata reacțiile folosind anumite valori medii ale diferențelor în funcție de considerarea tuturor situațiilor inițiale sau numai a celor care corespund unui proces reactiv.

## 8.8. Un exemplu complex : supersistemul DHF [34]

### 8.8.1. Suprafața de energie potențială și calea de reacție

Pe hipersuprafața energiei potențiale DHF putem găsi trei minime absolute care corespund supersistemelor atom-diatom  $F+HD$ ,  $D+HF$  și  $H+DF$  (ultimele două au aceeași energie și diferă numai prin schimbul  $D$  și  $H$ ). Avem, de asemenea, trei minimax-uri de ordinul întâi care corespund supermoleculelor coliniare :  $F...H...D$ ,  $F...D...H$  și  $D...F...H$ . Ultimul punct staționar este un maxim absolut corespunzător sistemului complet disociat  $D+H+F$ . Aceste caracteristici sînt rezumate în figura 8.21.

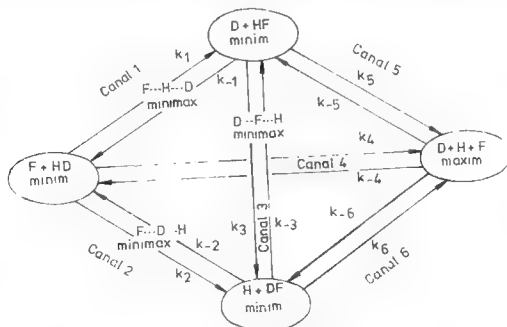


Fig. 8.21. — Puncte staționare pe hipersuprafața de energie potențială DHF.

Pentru reprezentarea analitică a hipersuprafeței energiei potențiale s-a folosit o funcție extinsă de tip LEPS. Parametrii au fost ajustați pentru a corespunde cât mai mult posibil unui set de 450 calcule CI pentru diferite configurații nucleare. O regresie liniară ne permite să dispunem de forma analitică pentru curbele de disociere  $H_2$  și  $HF$ :

$$^iE(r) = \sum_j C_j \frac{1}{r^j}.$$

Coeficienții necunoscuți  $C_i$  sînt dați în tabelul 8.4. Ceilalți parametri  $^3D_e$ ,  $^3\alpha$  și  $^3r_e$  ai funcției pure LEPS (ecuația (8.10)) au fost aleși mai

Tabelul 8.4

Parametrii de dezvoltare ( $C_i$ ) pentru curba de disociere a  $H_2$  și  $HF$  (în unități atomice)

$i$	$H_2$	$HF$
1	0,173509	0,125438
2	2,794195	1,226192
3	17,286903	0,291981
4	52,486069	46,496138
5	86,598199	-242,441525
6	84,411485	578,067148
7	19,948094	-796,842818
8	-17,112864	686,410466
9	2,604342	-376,192049
10	0,210075	127,661719
11	-0,133916	-24,468423
12	0,013929	2,024410

întîi printr-o cercetare aleatoare și optimizați prin metoda simplex tridimensională. Rezultatele obținute sînt:

$$^3D(HD) = 0,13226 \quad ^3D(HF) = 0,15976 \quad (\text{u.a. de energie})$$

$$^3\alpha(HD) = 0,9635 \quad ^3\alpha(HF) = 1,5620 \quad (\text{u.a. de distanță})^{-1}$$

$$^3r_e(HD) = 0,9163 \quad ^3r_e(HF) = 1,6028 \quad (\text{u.a. de distanță})$$

Funcția LEPS care rezultă reproduce calculele CI cu o eroare standard de 10 kcal mol<sup>-1</sup>. Reprezentarea analitică a fost îmbunătățită pînă la o eroare standard de 2 kcal mol<sup>-1</sup> prin folosirea funcției reziduale ( $f(r_1r_2r_3)$ ) de forma (8.19):

$$f(r_1r_2r_3) = \sum C_{lmn} \frac{1}{r_{HD}^m} \left( \frac{1}{r_{HF}^l} \frac{1}{r_{DF}^n} + \frac{1}{r_{DF}^l} \frac{1}{r_{HF}^n} \right).$$

O metodă de regresie liniară în trepte ne permite să selectăm un set de coeficienți  $C_{lmn}$  astfel încât  $l$ ,  $m$ , și  $n$  să fie în domeniul  $[0, 7]$  (vezi tabelul 8.5). Energiile reactive găsite în felul acesta sînt redată în tabelul 8.6. Energiile de activare din canalele 1 sau 2 sînt suficient de corecte comparate cu cele mai bune calcule CI [35] dar rezultatele din canalul 3 sînt intrucitva subestimate. În canalele 4-6 variațiile de energie sînt astfel încît procesul chinic corespunzător rămîne improbabil.

Tabelul 8.5

Coefficienții de dezvoltare ( $C_{lmn}$ ) ai funcției reziduale ( $f(r, r_1, r_2)$ ) utilizată pentru supermolecula DHF (în unități atomice)

$l$	$m$	$n$	$C_{lmn}$	$l$	$m$	$n$	$C_{lmn}$
7	0	1	0,428963	4	3	0	3,265107
6	0	1	47,385889	4	2	0	2,432668
5	0	1	75,622582	1	2	0	0,407943
4	0	1	45,661974	7	0	3	33,895584
3	0	1	- 13,851910	7	1	0	2,824172
7	1	1	263,090285	5	0	4	1,929291
4	1	1	597,018812	2	0	2	3,546453
1	4	1	- 0,564983	7	0	2	43,924898
3	1	1	174,774462	6	2	0	26,783891
2	3	0	- 0,517921	7	2	0	15,380292
2	0	1	1,670824	5	1	5	14,782299
6	1	1	- 821,618821	1	2	1	2,401366
5	1	1	1,037,644539	3	1	2	- 11,394305
2	1	1	- 25,915646	1	3	0	0,803263
1	4	0	0,394701	7	3	7	3,179478

Tabelul 8.6

Energia relativă a diferitelor puncte staționare ale hipersuprafeței de energie potențială pentru DHF (în kcal mol<sup>-1</sup>)

Punct staționar	Geometrie (u.a.)	Energie relativă
F + HD	$r(\text{HD}) = 1,401$	17,05
H + DF sau D + HF	$r(\text{DF}) = 1,806$	0,00
H...D...F sau D...H...F	$r(\text{HD}) = 1,615$ , $r(\text{DF}) = 2,535$	17,68
H...F...D	$r(\text{HF}) = 2,372$ , $r(\text{FD}) = 2,372$	44,95
H + D + F		111,66

Conform discuției noastre anterioare am determinat deja traseul de reacție (vezi paragraful 8.1.2 ca și paragraful 7.2.5). Metoda pas cu pas pe care am explicat-o ne permite să obținem o cale de reacție tabelată. S-au depus eforturi pentru a genera o reprezentare continuă a acestei curbe de referință pe hipersuprafața energiei potențiale. Dacă  $\sigma$  reprezintă

ordonata de reacție, orice punct al căii de reacție (RPW) poate fi exprimat ca o funcție a sistemului de coordonate  $z$  și  $Z$  definit anterior

$$\sigma = f(z, Z)$$

sau ca funcții inverse :

$$z(\text{RPW}) = f(\sigma)$$

$$Z(\text{RPW}) = f(\sigma)$$

(De fapt, sînt necesare numai două coordonate pentru că se pare că tra-seul de reacție apare numai pentru apropierile coliniare.) Așa cum se observă în figura 8.22 rezultă că ultimele expresii corespund unor hiperbole. Dacă alegem :

$$Z = A\sigma + B + \frac{\sqrt{(D\sigma^2 + E\sigma + F)}}{2C}$$

$$z = a\sigma + b + \frac{\sqrt{(d\sigma^2 + e\sigma + f)}}{2c} + \exp[-\beta(\sigma - \gamma)^2]$$

pentru ușurința calculului am adăugat funcției  $z$  o funcție gaussiană.

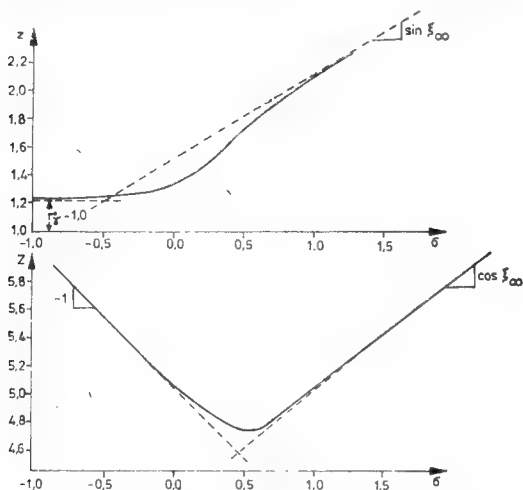


Fig. 8.22. — Călea de reacție pentru reacția  $F + HD \rightarrow D + HF$ .

În determinarea coeficienților s-a considerat (spre a conserva distanțele de-a lungul lui  $\sigma$ ) o comportare asimptotică. Rezultatele sînt prezentate de tabelul 8.7.

Tabelul 8.7

Parametrii căii de reacție pentru procesele chimice :



$F + HD \rightarrow H + FD$			$F + HD \rightarrow D + HF$		
$A = -0.2254$	$a = 0.4178$	$A = -0.1021$	$a = 0.3027$		
$B = 3.7399$	$b = 1.0235$	$B = 4.6396$	$b = 1.1573$		
$C = 1.0000$	$c = 1.0000$	$C = 1.0000$	$c = 1.0000$		
$D = 2.3999$	$d = 0.6984$	$D = 3.2249$	$d = 0.3666$		
$E = -3.3686$	$e = 0.0986$	$E = -2.7764$	$e = 0.3956$		
$F = 1.3172$	$f = 0.0979$	$F = 0.7366$	$f = 0.1335$		
	$\alpha = 0.102$		$\alpha = -0.197$		
	$\beta = 0.590$		$\beta = 3.564$		
	$\gamma = 2.887$		$\gamma = 0.075$		

### 8.3.2. Traectoriile clasice pentru reacția $F + HD$

În figurile 8.9–8.11 s-au prezentat deja unele traectorii reactive sau ne-reactive pentru coliziunile  $F + HD$ . În aceste cazuri s-a folosit sistemul distanțelor interatomice ( $r_{HF}$ ,  $r_{DH}$ ,  $r_{DF}$ ). Să folosim acum un alt sistem de coordonate care ia în considerare, în mod explicit, curba de referință a căii de reacție definită anterior.

Vom alege un set de șase coordonate numite și coordonate semi-naturale (SNC) :

$\sigma$  : coordonata reacției

$n$  : definit prin secțiuni perpendiculare pe calea de reacție

$m$  : distanța care caracterizează un aranjament necolinar

$\theta = \{\theta_{\varphi Z}\}$  trei unghiuri euleriene legate de planul de rotație  $DHIF$

Detaliile s-au dat în altă parte [36]. Prin utilizarea unui astfel de sistem de referință putem vizualiza evoluția energiei cinetice, de-a lungul oricărei traectorii clasice (fig. 8.23).

Partiția energiei cinetice totale conduce la :

$T$  (disociere)

$T$  (rotație)

$T$  (încovoire — întindere)  $= T(X) + T(Y) + f(m, n)$

cu :  $T = T$  (disociere)  $+ T$  (rotație)  $+ T$  (încovoire — întindere)

Din figura 8.23 rezultă că energia cinetică de disociere descrește prima. După traversarea punctului de tranziție ( $\sigma = 0$ ) ea crește din nou. Aceasta corespunde unei ascensiuni pe suprafața potențialului urmată de o coborîre spre produși.

Cînd  $J = 0$  în zona reactanților avem numai o contribuție de întindere la energia cinetică ; în apropierea punctului de tranziție se simte efectul mișcării de rotație — molecula diatomică ce rezultă ca produs are simultan contribuții de deformare și întindere la energia cinetică totală (din motive de claritate, nu toate curbele sînt ilustrate în zona de tranziție).

Reprezentând evoluția lui  $\sigma$  de-a lungul traiectoriei, devine posibilă o măsurare a timpului necesar reorganizării energiei (fig. 8.24). Timp de  $2,31 \times 10^{-14}$  s, sistemul nu evoluează de-a lungul coordonatei de reacție;

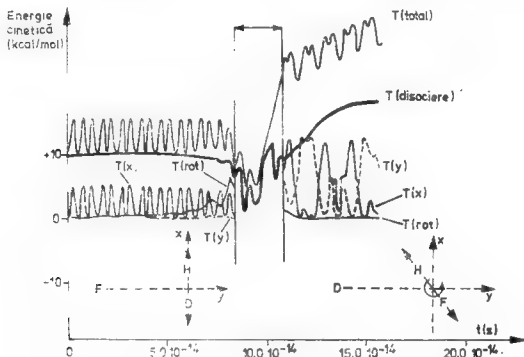


Fig. 8.23. — Energia cinetică în lungul unei traiectorii clasice în raport cu sistemul SNC. Condițiile inițiale:  $V = 0$ ,  $J = 0$  și  $E_c = 10,16$  kcal mol $^{-1}$ .

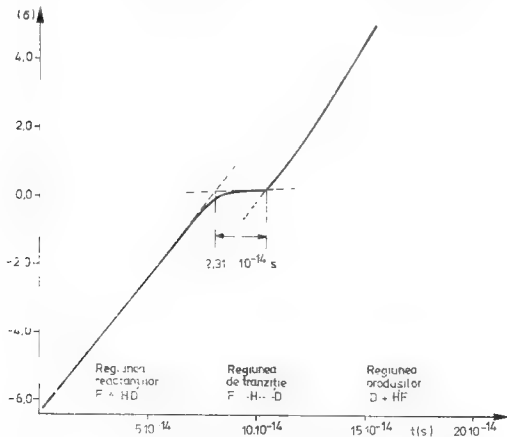


Fig. 8.24. — Funcția  $\sigma(t)$  în lungul traiectoriei definite în fig. 8.23.

de fapt viteza  $\dot{\sigma}$  devine aproximativ egală cu zero. Observăm că acest timp de tranziție crește pe măsură ce viteza relativă inițială scade. Pentru un set mare de traiectorii, valorile efectiv observate sînt în domeniul  $[0,1 \times 10^{-14}, 2,5 \times 10^{-14}]$  s.

### 8.8.3. Constanta de viteză și dependența ei de temperatură

Redăm aici constanta de viteză de reacție la două temperaturi (300 și 1 000 K) pentru ciocnirea termică  $F+HD$ . S-au făcut următoarele presupuneri pentru parametrul de ciocnire și pentru viteza relativă minimă de ciocnire

$$b_{\max} = 4,0 \text{ u.a.} = 2,12 \text{ \AA}$$

$$v_m = 0,0005 \text{ u.a.} = 1,094 \times 10^5 \text{ cm s}^{-1}.$$

Chiar și la 1 000 K probabilitatea de ocupare a primei stări (excitate) de vibrație în molecula HD ( $v=1$ ) rămîne prea mică pentru a genera ciocniri (vezi figura 8.15). Pentru numărul cuantic de rotație și pentru viteza relativă, domeniul baleiat efectiv printr-un generator aleatoriu este redat în tabelul 8.8. Detaliile coliziunilor reactive sau nereactive sînt redate în tabelul 8.9.

Tabelul 8.8

Domeniul de variație al lui  $J$  și  $v_r$  baleiat de un generator aleatoriu

	300 K	1000 K
$[J_{\min}, J_{\max}]$	[0, 6]	[0, 8]
$[v_m, v_{\max}]$	[0,0005, 0,0024]	[0,005, 0,0043]

Tabelul 8.9 arată faptul că eroarea relativă a integrandului în metoda Monte Carlo, rămîne la un nivel de 10 pînă la 20 la sută în conformitate cu numărul relativ mic de traiectorii calculate. Din aceste rezultate putem calcula constantele de viteză de reacție și dependența lor de temperatură (vezi tabelul 8.10).

Comparația cu rezultatele experimentale nu este posibilă; totuși, ciocnirea  $F+H_2$  relatată de Fettis [37] și de Homann [38] conduce la o constantă a vitezei de reacție de ordinul:

$$k(T) = k_1 + k_2 = 2,764 \times 10^{13} \text{ (la 300 K) și } 7,868 \times 10^{13} \text{ (la 1000 K)}$$

care trebuie comparată cu  $2,65 \times 10^{12}$  (calculat prin formula

$$k = 4,68 \times 10^{13} \exp(-7.155 \text{ J mol}^{-1}/RT) [39]) \text{ la 300 K și } 1,98 \times 10^{13} [37]$$

Tabelul 8.9

Tractoriile generate în fiecare canal pentru ciocnirile F + HD; sînt date pentru comparație rezultatele ciocnirilor D + HIF

Canalul	Reacția	Numărul de tractorii (și estimarea erorii standard)	
		300 K	1000 K
0	$F + HD \rightarrow F + HD$	247 (3%)	219 (4%)
1	$F + HD \rightarrow D + HIF$	55 (12%)	68 (11%)
2	$F + HD \rightarrow H + DF$	48 (13%)	63 (11%)
.....	Numărul total	350	350
0	$D + HIF \rightarrow D + HIF$	—	470 (5%)
1	$D + HIF \rightarrow F + HD$	—	31 (18%)
3	$D + HIF \rightarrow H + DF$	—	0
.....	Numărul total	—	500

Tabelul 8.10

Constanta de viteză și dependența sa de temperatură pentru ciocnirea termică F + HD

$$I(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta S^\ddagger}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^\ddagger}{kT}\right)$$

	F + HD $\rightarrow$ H + FD		F + HD $\rightarrow$ D + HF		D + HF $\rightarrow$ F + HD		
	300 K	1000 K	300 K	1000 K	100 K		
$I(T)$ (cm mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	1,065	10 <sup>13</sup>	4,560 $\times$ 10 <sup>12</sup>	1,699	10 <sup>14</sup>	3,308 $\times$ 10 <sup>13</sup>	5,461 $\times$ 10 <sup>10</sup>
$E_a$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	0,582		1,101	0,466		1,484	12,955
$A$ (cm mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	2,830	10 <sup>12</sup>	7,933 $\times$ 10 <sup>12</sup>	3,713 $\times$ 10 <sup>13</sup>		6,973 $\times$ 10 <sup>13</sup>	--
$\Delta F^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	-1,758		6,358	2,037		5,720	7,01
$\Delta E^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	-0,011		0,886	0,130		-0,503	11,00
$\Delta S^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	-5,814		5,472	6,354		5,217	18,0

sau  $7,08 \times 10^{13}$  [38] la 1000 K. Dacă rezultatele noastre par ușor supraestimate aceasta se datorește barierei de tranziție oarecum mai mică obținută de noi comparativ cu cea acceptată, în mod obișnuit (0,62 kcal mol<sup>-1</sup> față de 1,6 kcal mol<sup>-1</sup> [40]).

Tabelul 8.10 arată, de asemenea, o energie de activare ( $E_a$ ) de tip Arrhenius foarte mică. Totuși, acest termen rămîne întotdeauna mai mare decît  $kT$  2 conducînd la o valoare pozitivă pentru  $\Delta E^\ddagger$ . Considerînd figura 8.25 rezultă că orice subsistem reactant conține suficientă energie pentru a ocoli punctul de tranziție, atunci cînd la energia potențială adăugăm corecția ZPE datorată vibrației reziduale. Faptul că anumite traectorii sînt nereactive se poate înțelege numai din punct de vedere dinamic. Calculele ZPE duc la următoarele frecvențe de vibrație pentru punctul de tranziție :

- Vibrația de întindere  $r_{HF} + r_{DH}$ : 1 823,45 cm<sup>-1</sup>
- Deformare (două moduri perpendiculare): 460,46 cm<sup>-1</sup>
- Întindere reactivă:  $r_{HF} - r_{DH}$ ; 1 731,81 cm<sup>-1</sup> (frecvență inaginară).



Acste valori induce o corecție negativă ZPE de  $-2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  la bariera de tranziție (figura 8.26).

Dintr-un alt punct de vedere putem discuta energiile de activare în termenii secțiunilor eficace ( $S$ ). Din traiectoriile disponibile am încercat să estimăm dependența secțiunii eficace de parametrii  $r$ , și  $J$  (figura 8.27 și tabelul 8.11).

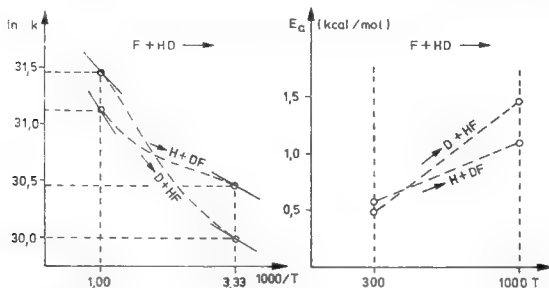


Fig. 8.25. — Reprezentarea  $\ln k(T)$  în raport cu  $1/T$  și dependența  $E_a$  de temperatură.

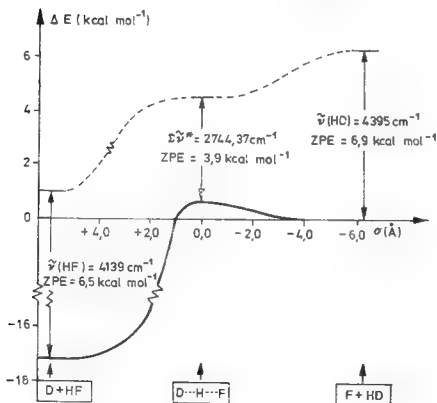


Fig. 8.26. — Variația energiei relative și a energiei de zero (ZPE) în lungul căii de reacție.

Proiectul de calcul orientat către evaluarea directă a lui  $k(T)$  ca și numărul mic de traiectorii ne permit să dăm numai rezultate calitative. Cu toate acestea observăm o creștere rapidă a secțiunii eficace în raport

Valorile observate și cele estimate pentru cea mai joasă energie de ciocnire și cea mai mare secțiune eficace

Reacția	Temperatura (K)	Valori observate		Valori estimate ( $\alpha = \infty$ )	
		$E_c^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (u.e.)	$E_c^0$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (u.e.)
$F + HD \rightarrow D + HF$	300	0,470	7,93	0,571	8,61
	1000	0,464	7,05	0,520	7,09
$F + HD \rightarrow H + DF$	300	0,420	4,79	0,414	4,77
	1000	0,765	10,08	1,261	10,95
$D + HF \rightarrow F + HD$	1000	—	—	—	—

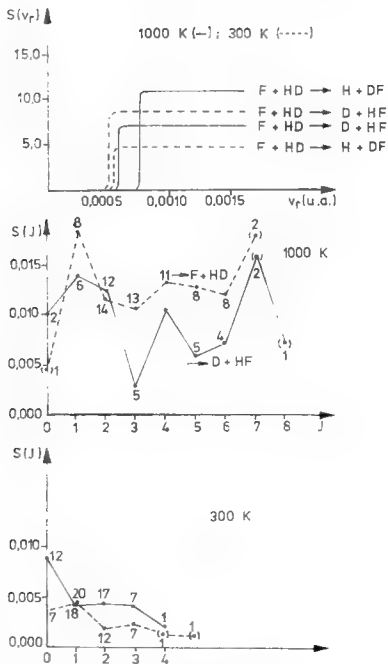


Fig. 8.27. — Dependența secțiunii eficace de viteza relativă de ciocnire ( $v_r$ ) și de numărul cuantic de rotație ( $J$ ).

cu viteza relativă; modelarea curbelor  $S(E_c)$  este de acest tip (ecuația (8.202)) :

$$S(E_c) = 0 \quad \text{pentru } E_c \leq E_c^0$$

$$S(E_c) = S^0 [1 - \exp [-\alpha(E_c - E_c^0)]] \quad \text{pentru } E_c \geq E_c^0$$

cu o valoare  $\alpha$  evasiniñită. În tabelul 8.11 redăm valorile efectiv observate pentru  $E_c^0$  și  $S^0$  și a celor obținute presupunind că  $\alpha = \infty$  acolo unde vrem să reproducem valorile date anterior (tabelul 8.10) pentru  $E_a$  și  $k(T)$ .

Concordanța dintre valorile observate și cele calculate arată că mica energie de activare de tip Arrhenius corespunde unei creșteri rapide a secțiunii eficace între zero și o constantă  $S^0$  la o energie de ciocnire dată  $E_c^0$ .

## Bibliografie

1. N. Rosen, P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **42**, 210 (1932).
2. S. N. Mohammad, *Internat. J. Quantum Chem.*, **13**, 429 (1978).
3. A. Ralston, H. S. Will, *Mathematical Methods for Digital Computers*, Vol. II, Wiley, 1968, p. 156.
4. M. Sana, *Rapport d'Activité Scientifique du CECAM CECAM*, 1978, p. 176.
5. J. L. Dunham, *Phys. Rev.*, **41**, 721 (1932).
6. C. L. Beckel, R. Engelke, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5199 (1968).
7. G. Simons, R. G. Parr, J. M. Finlan, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3229 (1973).
8. K. D. Jordan, J. L. Kinsey, R. Silbey, *J. Chem. Phys.*, **61**, 911 (1974).
9. T. F. George, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **59**, 1959 (1973); *Chem. Phys.*, **2**, 129 (1973).
10. K. D. Jordan, *Internat. J. Quantum Chem. Symp.*, **9**, 325 (1975).
11. F. London, *Z. Elektrochem.*, **35**, 552 (1929); P. J. Kuntz, in *Atom-Molecule Collision Theory* (Ed. R. B. Bernstein), Plenum, 1979, Chap. 3, p. 55.
12. J. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170 (1936); J. T. Muckerman, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1135 (1971); **56**, 2997 (1972); P. J. Kuntz, *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 581 (1972).
13. R. N. Porter, M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **40**, 1105 (1964); D. G. Thruhlar, C. J. Horowitz, *J. Chem. Phys.*, **68**, 2466 (1978).
14. H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3979 (1969).
15. D. R. McLaughlin, D. L. Thomson, *J. Chem. Phys.*, **59**, 4393 (1973); X. Chapuisat, Y. Jean, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 8, Springer-Verlag, 1976; S. K. Gray, J. S. Wright, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2867 (1977); S. K. Gray, J. S. Wright, X. Chapuisat, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 155 (1977).
16. K. T. Tang, J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, **68**, 5501 (1978).
17. P. J. Kuntz, in *Dynamics of Molecular Collisions* (Ed. W. H. Miller), Plenum Press, 1976, Part B, Chap. 2, p. 68.
18. S. W. Harrison, S. Swaminathan, D. L. Beveridge, R. Ditchfield, *Internat. J. Quantum Chem.*, **14**, 319 (1978).
19. W. L. J. Jorgensen, M. E. Cournoyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 4942 (1978); D. R. Yarkony, S. V. O'Neil, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.*, **69**, 855 (1974).
20. G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2195 (1975); O. M. Matsuoka, E. Clementi and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1351 (1976).
21. W. L. Jorgensen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 7824 (1978).
22. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975); Z. Ishida, K. Morokuma, A. Komornicki, *J. Chem. Phys.*, **66**, 2153 (1977); A. Tachibana, K. Fukui, *Theoret. Chim. Acta*, **49**, 321 (1978), **51**, 189 (1979).

23. M. Sana, G. Reckinger, G. Leroy, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 145 (1981).
24. K. Fukui, S. Kato, H. Fujimoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1 (1975).
25. W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.*, **72**, 99 (1980).
26. J. T. Hougen, P. R. Bunker, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectr.*, **34**, 136 (1970).
27. F. S. Acton, *Numerical Methods that Work*, Harper, 1970, Chap. 5, p. 129.
28. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965); R. N. Porter, L. Ralf, in *Dynamics of Molecular Collisions* (Ed. M. H. Miller), Plenum Press, 1976, Chap. 1, p. 1; D. G. Truhlar, J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory* (Ed. R. B. Bernstein), Plenum Press, 1979, Chap. 16, p. 505.
29. G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. 2, Van Nostrand-Reinhold, 1945, Chap. 1, p. 13; D. M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, **3**, 280 (1931), **12**, 175 (1940).
30. J. M. Hammersley, D. C. Handscomb, in *Les Méthodes de Monte Carlo*, Dunod, 1967.
31. C. B. Haselgrove, *Math. Comput.*, **15**, 323 (1961); sau pentru aplicații vezi H. Conroy, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5307 (1967); H. H. Suzukawa, D. L. Thompson, V. B. Cheny, M. Wolfsberg, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3992, 4000 (1973).
32. S. F. Christov, *Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*, Lecture Notes in Chemistry no. 18, Springer-Verlag, 1980, Chap. III, p. 122.
33. R. C. Tolman, in *Statistical Mechanics*, Chemical Catalog Company, 1927, Chap. 21; R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, in *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Press, 1939, Cap. 12; M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3259 (1965).
34. G. Reckinger, Ph. D. Thesis, Université Catholique de Louvain (1983).
35. J. C. Polanyi, L. Schreiber, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **62**, 267 (1977).
36. A. Nauts, X. Chapuisat, *Chem. Phys.*, **46**, 333 (1980).
37. G. C. Fettes, *Prog. React. Kinet.*, **2**, 3 (1964).
38. K. H. Hlmann, H. Schweinfurth, J. Warnatz, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81**, 724 (1977).
39. P. Carsky, R. Zahradnik, *Internat. J. Quantum Chem.*, **16**, 243 (1979).
40. R. Foon, M. Kaufman, *Progr. Reaction Kinetics*, **8**, 81 (1975).

# Indice de autori

Numerele tipărite cu caractere aldine [se referă la citări din cadrul bibliografiei.

- Acton, F. S., **558**  
 Adams, J. E., **558**  
 Aitken, A. C., **224**  
 Allavena, M., **49**  
 Allen, L. C., **272, 379**  
 Alrichs, R., **99, 122**  
 Alvarez, L. W., **28, 49**  
 Amzel, V., **49, 97, 122**  
 Andriesson, J., **122**  
 Arnau, C., **272**  
 Arrhenius, S., **328u, 352, 542u, 544, 558**  
 Arrighini, G. P., **122**  
 Aslangul, C., **35, 49, 95, 122**  
 Avogadro, A., **326**
- Baddij, L., **272**  
 Bader, R. F. W., **44, 49, 126, 128u, 132, 134, 137**  
 Bagus, P. S., **272**  
 Baldwin, R. R., **379**  
 Barthelat, J. C., **100, 122**  
 Baschoc, H., **122**  
 Bates, D. R., **49**  
 Beckel, C. L., **379**  
 Beddall, P. M., **137**  
 Bell, R. P., **332, 379**  
 Bender, C. F., **84, 122**  
 Benson, S. W., **348, 379u**  
 Bernardi, F., **488**  
 Bernstein, R. B., **380**  
 Bersohn, R., **488**  
 Besnainou, S., **37, 49, 137, 379**  
 Beveridge, D. L., **112, 123, 558**  
 Bishop, D. M., **488**  
 Block, F., **488**
- Boggs, J. E., **488**  
 Bohr, N., **28, 34**  
 Boltzmann, L., **171, 326, 338, 340, 521, 522, 526**  
 Bopp, F., **122**  
 Born, M., **30, 35, 60, 64, 141, 275, 331, 385, 390, 415, 436, 489**  
 Borrett, D. S., **137**  
 Box, G. E. P., **420, 487**  
 Boys, S. F., **79, 94, 121, 122, 232u, 272, 274, 287, 379u**  
 Bratoz, S., **49, 121, 487**  
 Bridgman, P. W., **19, 48**  
 Brillouin, L., **49**  
 Brion, H., **49, 94, 122**  
 Brown, L. D., **487**  
 Brown, R. D., **91, 107, 122**  
 Bulirsch, R., **516u**  
 Bunker, P. R., **559**  
 Burden, F. R., **272**  
 Burke, L. A., **381**  
 Burnelle, I., **137**
- Cade, P. E., **49, 129, 137**  
 Carsky, P., **559**  
 Chakravarty, S. K., **49**  
 Chandrasekhar, S., **380**  
 Chapuisat, X., **558u**  
 Charlier, P. A., **380**  
 Cheny, V. B., **559**  
 Chesnut, D. B., **379**  
 Christov, S. G., **333, 340, 349, 353, 380**  
 Claverie, P., **102, 122**  
 Clementi, E., **79, 121, 558**  
 Cohen, I., **174**  
 Conroy, H., **496, 558u**

Constanciel, R., **49**  
 Coppens, P., 130, 131, **137**  
 Coriolis, G. G., 447, 450, 458, 502  
 Cornille, M., **137**  
 Corson, E. M., **121**  
 Coulomb, C. A., 283, 284  
 Coulson, C. A., **121**  
 Cournoyer, M. E., **558**  
 Cox, J. D., 313, **380**  
 Crawford, Jr., B. L., 437, **488**  
 Cross, P. C., **488**  
 Cruickshank, F. R., **379**  
 Csizmadia I. G., 94, **122**, **379**, **488**  
 Cyvin, S. J., **488**

Dais, P., **380**  
 Das, G., **122**  
 Das, M. N., **488**  
 Das, T. P., **488**  
 Daudel, R., 35, 37, **49**, 60, 94, 95, 109, 112, **121u**, **127**, 129, 133, **137**, **174**, 204, 296, 301, 326, 331, **379**, **380**, **488**  
 Davidson, E. R., 84, **122**, **174**  
 Davis, D. D., 78, **122**  
 Davis, D. R., **381**  
 Davis, P. J., **273**  
 Davis, W. H., **381**  
 de Broglie, L., 19, **48**  
 de Mongolfier, P., **273**  
 Decius, J. C., **488**  
 Del Béné, J., **123**  
 Del Ré, G., 102, 109, **123**  
 Demuyneck, J., 182, **273**  
 Denissy, M., **381**  
 Dennison, D. M., **488**, **559**  
 Deplus, A., **379**  
 Destouches, J. L., **48**  
 Dewar, M. J. S., 314, **380**  
 Dickenson, B. N., **121**  
 Dierksen, G. H. F., **273**  
 Dignam, K. J., **381**, **488**  
 Diner, S., **122**  
 Dirac, P. A. M., 477, **488**, 521  
 Ditchfield, R., 238, **273u**, 379, 558  
 Dive, G., **380**  
 Dixon, D. A., **380**  
 Dobosh, P. A., **123**  
 Doehlert, D. H., 422, 430, **488**  
 Draper, N. R., **488**  
 Draxl, K., **380**  
 Duke, A. J., 137

Duncanson, W. E., **121**  
 Dunham, J. L., 493, **558**  
 Dunning, Jr., **272**  
 Dupuis, M., **272**  
 Durand, Ph., 100 **122**  
 Easley, W. C., **379**  
 Eckart, C., 67, 84, **121**, 446u, 453, 506  
 Edminton, C. E., **122**, 231, **274**  
 Einstein, A., 478, **483**  
 Engelke, R., 493, **558**  
 Euler, L., 445, 493  
 Evans, M. G., 347, 363, **380**  
 Eyring, H., 326, 331u, 335, 336, 340, **380u**, 493, **559**

Faraday, M., 47  
 Fermi, E., 28, **135**  
 Fessenden, R. W., **379**  
 Fettis, G. C., 554, **559**  
 Feynman, R. P., 402  
 Finkelstein, B. N., **121**  
 Finlan, J. M., **558**  
 Fischer, H., **123**  
 Fischer, I., 412, 423  
 Fischer, S., **381**  
 Fletcher, R., 423, 438, **488**  
 Fletcher, W. H., **488**  
 Fock, V. A., 41, 71, 73, 75, 127, 143, 145, 151, 153, 158, 161, 175, 177, 182u, 219, 227, 235, 245, 275, 281  
 Fogarasi, G., **488**  
 Foon, R., **380**, **559**  
 Foster, J. M., 94, **122**, **379**  
 Fowler, R. H., **380**  
 Frost, A. A., 100, **122**, **273**  
 Fujimoto, H., **488**, 504, **559**  
 Fukui, K., **488**, 504, **559**  
 Fukutome, H., **274**

Gallais, F., **49**, **122**  
 Garcia-Sucre, M., **121**  
 Gardiner, D. A., **488**  
 Garret, B. C., **380**  
 Gassman, P. G., **380**  
 Gauss, C. F., 210, 214, 411  
 George, T. F., **558**  
 Gerratt, J., **487u**  
 Gibbs, J. W., 173  
 Gilbert, M., **122**

- Gillespie, R. J., 49, 94, 122, 132, 134, 136, 137
- Givens, W., 444
- Glasstone, I., 380
- Goddard, J. D., 379u, 488
- Goeppert-Mayer, H., 120, 123
- Goldanskii, V. I., 333, 353, 380
- Golden, D. M., 380
- Gordon, M. S., 379
- Goudsmit, S., 38, 49
- Gouyet, J. F., 59, 121
- Graincat, G. D., 379
- Grandage, A. H. E., 488
- Gray, S. K., 558
- Greiner, N. R., 380
- Griller, D., 313, 380
- Grimaldi, F., 137
- Guggenheim, E. A., 380, 559
- Hadler, R. J., 488
- Hagstrom, S., 84, 122
- Haines, N. J., 94, 122
- Hall, G. G., 104, 105, 106, 122
- Hamilton, W. R., 506, 515
- Hammersley, J. M., 559
- Hammond, G. S., 347, 361, 367, 380
- Handly, N. C., 559
- Handcomb, D. C., 559
- Hardisson, A., 174
- Harriman, J. E., 174
- Harrison, S. W., 558
- Hartley, H. O., 488
- Hartree, D. R., 41, 2u, 121, 127, 143, 145, 151, 153, 158, 161, 175, 177, 182u, 219, 227, 235, 245, 275, 281
- Haselgrove, C. B., 559
- Haugen, G. R., 380
- Hay, J. P., 273
- Hazlrigg, M. J., 137
- Hegarty, A. F., 380, 488
- Hegglund, F., 174, 274
- Hehre, W. J., 238, 259, 273u, 380
- Heisenberg, W., 545
- Heitler, W., 488
- Hellmann, H., 402
- Henneker, W. H., 49, 137
- Hermite, C., 210, 214, 462
- Herron, J. T., 380
- Herschbach, D. R., 380
- Herzberg, G., 174, 300, 379, 488, 559
- Hext, G. R., 488
- Hilbert, D., 20, 62, 66
- Hillier, I. H., 222, 274
- Hinsworth, F. R., 488
- Hinkley, R. K. II., 121
- Hirschfelder, J., 558
- Hoareau, A., 273
- Hobey, W. D., 121
- Hoffmann, R., 116, 123, 366
- Holbrook, N. K., 122
- Homann, K. H., 554, 559
- Hooke, R., 167
- Hopkinson, A. C., 122
- Hornback, J., 121
- Horowitz, C. J., 558
- Horowitz, G. E., 121
- Horsley, J. A., 81, 121
- Hotop, H., 330
- Hougen, J. T., 559
- Houk, K. N., 380
- Housholder, A., 444
- Hückel, E., 116, 226u, 322
- Huisgen, R., 381
- Hund, F., 164
- Hunter, J. S., 420, 488
- Huron, B., 122, 381
- Huzinaga, S., 79, 121, 173
- Hylleraas, E. A., 49
- Ingold, K. V., 380
- Khida, Z., 559
- Jacobi, C. G., 444
- Jaffe, G., 49, 112, 123
- James, R. W., 488
- Janousek, Z., 380
- Jean, Y., 558
- Johns, J. W. C., 558
- Jordon, J. P., 122
- Jordan, K. D., 558
- Jorgensen, W. L. J., 558
- Kafarov, V., 488
- Kapuy, E., 379
- Karplus, M., 177, 273, 337u, 379u, 558u
- Kato, T., 121, 487, 504, 558
- Kaufman, M., 380, 559
- Keaveny, I., 137
- Kemernicki, A., 381

- Kern, C. W., **121**  
 Kerr, J. A., 353, **380**  
 Khalil, M., **380**  
 Khovanskii, A. N., **273**  
 Kim, H., **274**  
 Kimball, G. E., 340, **380**  
 King, H. F., **273u**  
 Kinsey, J. L., **558**  
 Klee, V. L., **488**  
 Klessinger, M., 100, **122**  
 Knowles, A. J., **379**  
 Kollmar, H., **123**  
 Kolos, W., **49**  
 Komornicki, A., **488, 559**  
 Koopmans, T., 81, 104, **122, 164**  
 Kottis, P., **49**  
 Kozmutza, C., **379**  
 Kramers, H. A., 341, **381**  
 Krauss, M., **122**  
 Kronecker, L., 67  
 Kuntz, P. J., 378, 400, **488, 558**  
 Kutzelnigg, W., 99, **122**
- Laforgue, A., **379**  
 Lagrange, J. L., 228, 436, 441  
 Laguerre, E., 27  
 Laidler, K. J., 314, 317, **380, 488**  
 Langevin, P., 340  
 Langseth, A., **379**  
 Laplace, P. S., 166, 202  
 Lathan, W. A., **273, 380**  
 Lazdins, D., **379**  
 Leclercq, J. M., **122**  
 Lecourt, A., **137**  
 Ledsham, K., **49**  
 Lefebvre, R., 60, **121, 174**  
 Legendre, A. M., 27, 498  
 Lennard Jones, J., 105, 106, **122**  
 Leroy, G., **273, 379u, 488u, 558**  
 Lesclaux, R., **380**  
 Lester, Jr., W. A., **380**  
 Levi-Civita, I., 448  
 Levy, B., **122**  
 Lewis, G. N., 42, **49, 282u, 291, 304**  
 Lie, G. C., **558**  
 Lineberger, W. C., **380**  
 Linnett, J.W., **49, 282, 283, 379,**  
 Lipscomb, W. N., **122**  
 London, F., 493, **558**
- Löwdin, P. O., **121, 174, 176, 187, 219, 227,**  
     244, 266, **272u**  
 Lucas, J. M., **488**  
 Ludeña, E. V., 44, **49, 97, 122**  
 Ludwig, G., **273**
- Maestro, M., **121**  
 Magnasco, V., 232, **274**  
 Malrieu, J. P., **122, 380**  
 Maroulis, G., **273**  
 Matcha, R. L., **121**  
 Matkowsky, B. J., **380**  
 Matsen, F. A., **121**  
 Matsuoka, O. M., **558**  
 Maxwell, J. C., 523  
 McClellan, A. L., **122**  
 McConnell, H. M., **379**  
 McDonald, J. K. L., 84, **122**  
 McIver, Jr., J. W., **488**  
 McLachlan, A. D., **121**  
 McLaughlin, D. R., **558**  
 McWeeny, R., 99, 102, **122, 174, 249, 274**  
 Mead, R., **488**  
 Meal, J. H., 450, 508  
 Merényi, R., **380**  
 Messer, R. R., **137**  
 Mezey, P. G., **488**  
 Michz, D. A., 329, **380**  
 Miekzarrek, R. S., **122**  
 Migazaiva, T., **379**  
 Miller, K. J., **122**  
 Miller, W. H., **558**  
 Mills, I. M., **488**  
 Moccia, R., 44, **49, 122**  
 Moffat, J. B., **379**  
 Mohammad, S. N., **558**  
 Moller, C., **379**  
 Morgan, S. L., **488**  
 Morokuma, K., **559**  
 Morse, P. M., 168u, 490, 493u, **558**  
 Moser, C., 60, **121, 137, 174**  
 Moskowitz, J. W., 80, **121**  
 Muckerman, J. T., **558**  
 Muller, K., **488**  
 Mulliken, R. S., 113, 154, 157, 232, 254, 356  
 Murrel, J. N., **487**
- Nauts, A., **559**  
 Nedler, J. A., **487**  
 Nesbet, R. K., **121, 145, 174, 273, 379**



- Neumann, D. 80, **121**,  
 Newton, I., 468, 523, 534, 537  
 Newton, M. D., **273**  
 Nguyen, M.-T., **381**, **487**  
 Nielsen, H. H., **488**
- O'Neal, H. E., **380**  
 O'Neil, S. V., **558**  
 Oberheitlinger, F., **273**  
 Odier, S., **49**  
 Oppenheimer, J. R., 30, 35, 60, 64, 141, 275,  
 331, 385, 390, 415, 436, 489
- Pacey, P. D., 353, **380**  
 Pacir, J., **488**  
 Padé, H., 493  
 Paddon-Row, M. N., **380**  
 Page, G., **271**  
 Palke, W. E., **122**  
 Pariser, R., 116, 121, **123**  
 Park, S. H., **487**  
 Parr, R. G., 116, **121**, **123**, **274**, **558**  
 Parsonage, M. J., 353, **380**  
 Pauli, W., 48, 53, 56, 59, 60, 81, 96, 102, 283  
 Pauling, L., 48, **121**, **174**, **273**, **379**, **488**  
 Payne, P. W., **379**  
 Peeters, D., **379u**  
 Perico, A., 232, **274**  
 Peslak, J. Jr., **137**  
 Pieterston, M. R., **488**  
 Pilcher, G., 313, **379**  
 Planck, M., 477  
 Polanyi, J. C., 336, 348, 363, **559**  
 Polanyi, M., **380**  
 Politzer, P., **137**  
 Polo, S. R., 450, 508  
 Pople, J. A., **49**, 112, 114, **121**, **123**, 145, **174**,  
 180, 222, 238, 259, 266, **273u**, 277, 309,  
**379**, **381**, 392, 454  
 Poppinger, D., **381**, **487**  
 Porter, R. N., 337, **380**, **558**, **559**  
 Powell, M. J. D., 423, 432, 434, **488**  
 Preston, H. J. T., 44, **49**  
 Preuss, H., **273**  
 Prophet, H., **380**  
 Pryor, W. A., **381**  
 Pulay, P., **487u**  
 Pullman, A., 132, **157**  
 Pullman, B., 116, **123**  
 Purnell, J. H., **380**
- Ralf, L., **558**  
 Ralston, A., **558**  
 Rancurel, P., **122**, **380**  
 Randic, M., **488**  
 Random, H., **379**  
 Ransil, B. J., **137**  
 Raphson, J., 468, 534, 537  
 Rayleigh, J. W., 463  
 Reckinger, G., **487**, **558u**  
 Reynolds, W. F., **380**  
 Richards, W. G., 81, **121**  
 Robb, M. A., 94, **122**  
 Roby, K. R., **174**, **273**  
 Roche, M., **273**  
 Rodgers, A. S., **379**  
 Roos, B. 189, **273u**  
 Roothaan, C. C. J., **49**, 75, 79, 94, 100, 104,  
 111, 116, **121**, **123**, 145, 152, 159, **174**,  
**273**  
 Rosen, N., **558**  
 Rosenstock, H. M., **380**  
 Ross, J., **380**  
 Ross, S. D., **488**  
 Roux, M., 37, 49, **137**, **379**  
 Ruedenberg, K., **122**, 231u, **274**  
 Runtz, R., **137**  
 Rys, J., 209, 214, **273**
- Sakata, S., 28, **48**  
 Sana, M., **273**, **379u**, **487u**, **559**  
 Sanchez, M., 44, **49**  
 Sandorfy, C., 109, 113, **122**  
 Santiago, C., **380**  
 Santry, D. P., 114, **123**  
 Sato, S., 494  
 Saunders, V. R., **273u**  
 Schaeffer III, H. F., 84, **122**, **381**, **558**  
 Schlegel, H. B., **488**  
 Schmeising, H. N., 314, **380**  
 Schmidl, E., 186  
 Schreiber, J. L., **559**  
 Schroedinger, E., 21, 26, 32, 48, 50, 51, 61,  
 64, 66, 141, 165, 385, 415, 463, 489  
 Schuler, R. H., **379**  
 Schuss, Z., **380**  
 Schwienfurth, H., **559**  
 Scrocco, E., 161, **174**  
 Seeger, R., 222, **274**  
 Segal, G. A., 114, **123**  
 Segré E., **137**

- Selby, S. M., 433  
 Shannon, C. E., 89, 123  
 Sharma, R. D., 337, 380, 559  
 Shavitt, I., 177, 272  
 Shaw, R., 352, 379u  
 Shiff, R., 380  
 Shull, H., 84, 122  
 Sieghbahn, P., 182, 273  
 Silbey, R., 558  
 Simon, J. C., 273  
 Simons, G., 558  
 Sinai, J. J., 137  
 Sklar, A. L., 120, 123  
 Slater, J. C., 61, 73, 82, 92, 94, 102, 113, 121, 143, 145, 153, 177, 273  
 Smet, P., 49  
 Smeyers, Y. G., 121  
 Sorensen, G. O., 488  
 Spendley, W., 487  
 Sperber, G., 49  
 Staley, J. P., 380  
 Stanton, R. E., 274, 488  
 Steiner, E., 272, 380  
 Stella, I., 380  
 Stephens, M. E., 137, 379  
 Stevens, R. M., 121  
 Stewart, A. L., 49  
 Stewart, R. F., 249, 250, 273  
 Stoer, S., 516u  
 Stokes, G. G., 341  
 Stoner, E. C., 27  
 Stull, D. R., 380  
 Sutcliffe, B. T., 122, 174  
 Suzukawa, H. H., 559  
 Swaminathan, S., 558  
 Swanstrom, P., 174, 274, 487, 488  
 Switkes, E., 121  
 Swolinski, B., 380  
 Sykes, S., 272  
 Szego, G., 272  
  
 Tachibana, A., 487, 559  
 Takabe, T., 273  
 Talley, J. J., 380  
 Tang, K. T., 558  
 Taylor, B., 208, 390, 408, 431, 439, 464, 468, 484, 502  
 Teller, E., 49  
 Thaker, P. J., 488  
 Thompson, D. L., 558u  
 Thompson, K. H., 379  
 Thomsen, K., 487u  
 Thrular, D. G., 380, 559  
 Tihange, M., 379  
 Toennies, J. P., 558  
 Tolman, R. C., 559  
 Tomasi, J., 161, 174  
 Topley, B., 558  
  
 Van Der Waals, J. D., 498  
 Van Vleck, J. H., 488  
 Vargas, J. I., 137  
 Veillard, A., 95, 122, 182, 273  
 Viehe, H. G., 380  
 Villaveces, J.-L., 380, 487  
 von Niessen, W., 231, 274  
 Vroelant, C., 379  
  
 Wahl, A. C., 122  
 Walker, R. W., 380  
 Walker, T. E. H., 121  
 Wall, H. S., 273  
 Walsh, R., 379  
 Walter, J., 380  
 Warnatz, J., 559  
 Weast, R. C., 488  
 Weiskopf, V., 488  
 Weltner, W., 379  
 Wheland, G. W., 379  
 Wigner, E. P., 350, 380  
 Wilante, C., 380  
 Will, H. S., 558  
 Wilson, Jr., E. B., 48, 174, 438, 455, 472, 488, 509  
 Wilson, R. M., 272  
 Witten, J. L., 273  
 Wolfe, S., 488  
 Wolfsberg, M., 559  
 Woodward, R. B., 366  
 Wright, J. S., 558  
 Wyatt, R. E., 274  
  
 Yarkony, D. R., 558  
 Yates, K., 122  
 Yde, P. B., 487  
 Yoshimine, M., 273, 558  
 Young, T., 60  
 Yukawa, H., 28, 48  
  
 Zahradnik, R., 559  
 Zellner, R., 352, 380

# Indice de subiecte

Numerele tipărite cu caractere aldine se referă la citări în titluri de paragraf, iar litera u indică paginile următoare.

- acoperire, integrala **197** 241
  - ,matrice 176 185 241
  - ,populație 155 254
  - ,principiu 188
- afinitate pentru electron 113 165 311 315 362
- analiza suprafeței canonice **390**
- anarmonicitatea vibrațiilor 168 460 **463** 485
- anioni 315 321 365
- anizotropia suprafeței nereactive 498
- antisimetrie 33 56
- antisimetrizator 59
- aproximația acoperirii diferențiale 111u 114 122 147
  - clasică în studiul reacțiilor 334 339 526
  - clasică pentru viteza de reacție 322 **519** 531u 541
  - corpului atomic 111 120 147
  - Gauss 411
  - LCAO **74** 145 146 152 175
  - modelului independent **50** 58 **61** 65
  - oscilatorului armonic nerotitor 167 262 **436** 461
  - — independent 441 461
  - Pariser-Parr **116** 147
  - rotatorului rigid 166 264
  - semiclastică pentru nuclee 334 339
  - UHF
- armonica superioară în vibrație 463 485u
- Arrhenius, comportare non-Arrhenius 353
  - ,ecuație 338 342
  - ,parametrii în teoria ciocnirilor 342 555
  - , — — stării de tranziție 329 330u
  - ,reprezentare 353 355 556
- atomizare 82 107 258 315
- bariera de potențial și TST 327 329u 338 340 372
- Born-Oppenheimer, metoda 322 385
  - ,aproximația 30 35 **61** 64 141 240 322 330 **385** 436
- Boys, localizare **232** 234 **287** 357
- Bulirsch-Stoer, propagator 516
- căldura de activare 343
  - — atomizare în SE 313 316u
  - — formare și BDE 311
  - — — reacția izodesmică 309
  - — — SE 316u
  - — hidrogenare 314
  - — reacție 170 173 264 272 306
  - — — și relația Evans-Polanyi 348 363 372
- captura de electroni 129
- carbanion 315 321
- carbocation 315 320
- căutare aleatorie **424**
  - completă **427**
  - ,modele evolutive **428**
  - ,procedeu fără derivată **432**
  - ,proces pătratic **431**

căutarea pătratică a punctului staționar 431  
 centroid de sarcină 94u 232 287 289 291 298  
     303 357 368  
     — — — ,reorganizarea în reacție 357u  
     368 369 374  
     — — — și pseudoloje 291 298  
 centrul de masă 445 507  
     — — sarcină în moleculă 158 232  
 cercetare univariantă 222  
 CI perturbational 85  
 cicloadiție dipolară 365  
 cimp, hamiltonianul cimpului molecular 479  
     486  
     — ,interacție în cimp electric 482 486  
 ciocniri, energie 539 543  
     , frecvența 519 530  
     — întâmplătoare 341  
     — nereactive 337 398 519 531 554  
     — reactive și nereactive 335 336 398  
     518u 552  
     — ,teoria 333 334 338 519  
     — , — și parametri de activare 542  
     545 554  
     — ,tratare cuantică 322 338  
     — ,eficiență 519 531 539  
 CIPSI 85 343 361  
 CNDO 111 147  
 coeficient de regresie 412 413  
     — reproductibilitate 413  
     — — transmisie 330  
     — Einstein 478 482  
 coeficienți de absorbție 478 482  
 complex activat și teoria coliziunilor 333 546  
     — — — stării de tranziție 325 339 545  
 condiția de ortogonalitate puternică 97  
 condiții inițiale pentru un proces aleatoriu  
     534 539 552  
 configurație electronică 41 81 136 283 285  
     — — cea mai probabilă 41  
     283 285  
     — moleculară 275 377  
     — ,radicali 319  
 conformație moleculară 31 101 275 280  
 constanta de dezintegrare 129  
     — — echilibru 173 266  
     — — scindare hiperfină în RES 301

constanta de viteză în TST 325  
     — — — ,aproximația stocastică  
     310  
     — — — ,dependența de  
     temperatură 542 554  
     — — — ,reacția de abstracție ahidro-  
     genului 331 339 352  
     — — — ,recombinare a radicalilor  
     320 constanta de viteză, reacții 323  
     — — — ,aproximație  
     clasică 519 531 532 541 548  
     — — — ,aproximație  
     cuantică 334u  
     — — — ,semiclassică 334u  
     — — — ,corecție 331  
     — — — ,relația Arrhenius 338 342  
 convergența în aproximația SCF 222 227 239  
 convergență, metoda cuadraturii 431  
 coordonata de reacție 276 504 507 552  
 coordonate carteziane BF și SF 445 483 506  
     — — de deplasare 438 445 507  
     — — ,sistem de 387 437 483  
     — de simetrie 433  
     — generalizate 511  
     — interne 277 344 387 436u  
     — — de deplasare 390  
     — ,funcție de distribuție 528  
     — normale 528 441 456 502  
     — ,număr de 489 387  
     — polare 166  
     — ponderate 440  
     — seminatale 552  
     — ,transformări 385 399 489 501 504  
     509 511  
 corecția constantei de viteză în TST 332 338  
     — termică și ZPE 171 264 275 306u  
 corecție termodinamică 171 308  
     — tunel 332 349 353u  
 corelație electronică 57 65 72 74 81 135 283  
     — ,energie 72u 81  
     — ,funcție 135  
     — între electroni 57 65 283  
     — ,sarcină și spin 283u  
 Coriolis, termen de cuplaj 166 169 447 450  
     458 502  
 corp atomic, aproximația 111 120 147

corp atomic, operator 111 120 147  
 cuadratură, metoda Gauss-Hermite 190 194  
 199  
 , — Rys 209 213  
 curbura căii de reacție 333 355 309

Del Ró, metoda 102 109  
 densitate atomică de spin 158  
 — de radiație 477 482  
 — — spin 156 222 301 355  
 — electronică 30 32 125 **154** 255 301  
 — — CI 127 129 154 255  
 — — , derivată 358  
 — — , topologie 126 131  
 — spectrală 469  
 — electronică, funcția diferența de 37  
 127 132 156 256 301

deplasare izotopică **457**  
 derivatele potențialului 168 390 399 **402** 406  
 415 423 434 440 443

descompunere spectrală 480  
 determinant Slater 61 73 82 143 145 248  
 dezvoltare în funcții *spline* 490 496  
 — — serie Taylor 390 431 439 468  
 484 490 496  
 — polinomială 414 **415** 450 454 460  
 471 492 496  
 — ,metoda celor mai mici pătrate  
 411u 416  
 — ,normalizare 409  
 — ,suprafețe nereactive 498 500

diagrama de energie 248 300  
 diatom pe hipersuprafață 493  
 diatom, ciocnire atom-diatom **333** 339 493  
 530

difracție de raze X 129  
 difuzie 500  
 dimensiune, loje 94  
 — ,orbital 88 295 360  
 — ,pseudoloje 295 298  
 dipol, clasificare: dipol 1, 3 365  
 — , — : dipol 1, 5 373 375

dipolarofil 365  
 direcții conjugate 432  
 distanța relativă la punctul de tranziție 347  
 distribuție Boltzmann 521 526  
 — de sarcină în loje 106  
 distribuție Maxwell 496  
 — ,proprietăți 524

domeniul cimpului nuclear 28  
 echilibrul termic 521

— ,căutarea structurii de 277  
 — ,constanta de 173 266  
 — ,distanța și coordonată normală me-  
 die 468  
 — ,forțe de 279  
 — ,structură de 31 36 75 276 **391** 392  
 , — și set de bază 259 281

Eckart, condiții 446 507  
 Eckart, teorema 67 84  
 ecuația clasică de mișcare a lui Hamilton  
 335 **506** 515  
 — electronică 62 66 75 142  
 — Hartree 72  
 — Lagrange 436 501  
 — Langevin 340  
 — London 493  
 — lui Arrhenius 330 338 342 555  
 — mișcării de vibrație 165 445 460  
 — pentru mișcarea electronilor 62 66  
 75 142 387  
 — pentru mișcarea nucleelor 142 165 322  
 387 **460**  
 — radială 167  
 — Schrödinger 21 23 66 71 142 165 322  
 — Stokes 341  
 — TST 329

ecuațiile Hartree-Fock 73u 143 228  
 — Hartree-Fock-Roothaan 75 144  
 Edminton-Ruedenberg, localizare 231  
 efect de conjugare 313 317  
 — — delocalizare 313 315  
 — — ecranare 66 69  
 — — substituent 155 314 316u 320 368  
 — polar 316 320  
 — steric 313 316

eficiența programului experimental 414  
 Einstein, coeficienți **477** 482  
 electrofil, caracterul radicalului 360u  
 — ,regiune 160  
 electron, mărimea lojei 94  
 — ,probabilitatea evenimentului 148  
 electronegativitate 362  
 — Mulliken 113  
 electroni de legătură 300  
 — în pseudoloje **294** 295  
 — ,cuartetul Linnett 284

electroni, fluctuația numărului 134u

- ,funcția densității de spin 156 221 301 356
- ,localizabilitate 89
- ,număr de ocupare 146 153 222 253 272
- ,perechi în molecule 282
- ,stare 31 35 36
- ,transfer de 95

emisie, coeficient de 477

energie cinetică 29

- — clasică 440 444 448 **450** 508 552
- — — de rotație 447 509
- — — de translație 447 509
- — — de vibrație **437** 441 446 **450** 501
- — — pentru cuplaj Coriolis **450** 509
- — — ,partiție **445** 509 552
- — ,operator 141 466
- — de activare în TST 329—331 338 350—352 364 370u
- — și relația Evans-Polanyi 348 363 372
- — atomizare 82 107
- — ciocniri 539 543
- — corelație 72 74 81
- — destabilizare 313
- — disociere 31 36 168u 264 **311** 316 319u 399
- — a legăturilor (BDE) 169 **211** 316 319 320
- — excitare 81 163 258
- — inversie 276 280
- — ionizare 53 80 104u 113 163 312 315
- — izomerizare 47 82 91 107 276
- — legătură 313
- — reacție 276 306 398
- — rezonanță 314 370 375
- — rezonanță, teoria cuantică a ciocnirilor 338
- — rezonanță, teorie 282
- — rotație 165 276 280
- — stabilizare SE **314u** 320u
- — tranziție 53 258 263u
- Gibbs 173

energie Hartree 72

- Hartree-Fock 73 145u 161 229 246
- internă 170
- liberă 173
- — de activare 546 555
- moleculară 170
- ,operator 21 47
- ,orbital 51 73 77 104 119 144 146 162 268 185 248
- potențială 29
- — ,curbă de, exemple 36 168 262 388 470 491 549
- — , — , fitare 168 261 490 549 SCF staționară 222 228
- — totală în LCAO—SCF 78 145u 162u 229 246
- — — molecule diatomice 167
- — , transferabilitate, teoria lojelor 102 **132**
- ,diagramă de 248 299
- ,erori 281
- ,erori în aproximația HF 307 366
- ,extrapolare CI 361
- ,populația nivelelor de 479
- — — rotație 166 264 442 463u 468
- — — rotație-vibrație 168u 526 536
- — — translație 165 523
- — — vibrație 167 262 442 463u 468 526 536
- ,staționaritate în aproximația SCF 220 228

entalpie de activare în TST 328u 362

- reacție 170 265
- ,corecția de temperatură 171 308 349

entropie 265 348u

- de activare în teoria ciocnirilor 547 558
- — — — TST 329 350 366

erori în calculul energiei 281

- — densitatea electronică 127
- ,diferența de energie în aproximația IIF 307
- ,funcție de 208
- ,schemă de extrapolare 224

estimare 412

- etani substituții 316
- etilene substituite 316
- Euler, unghiuri 445 507
- Evans-Polanyi, relație 348 363 372
- eveniment determinant 35 41 43 89 93 97 134
  - ,probabilitate 25 34 37 51 125 134 148
- experimente în fascicule moleculare 324 333 321 530
- extrapolare de tip Aitken 224
  - SCF 224
- factor de demultiplicare 261
- Fermi, gol 135
- fluctuația numărului de electroni 134u
- formarea asincronă a legăturii chimice 365u 378
  - sincronă a unei legături 366
- forța, între nuclee 390 402
  - ,matricea constantelor 168 390 400 406u 415 423 416 501 505
- forțe, funcții de undă 403
- freevență de radiații 477
  - -- vibrație 168 441 463 466 472 485
- freevență, ciocniri 519 530
- freevențe fundamentale 464 485
- funcția de densitate pentru rotație-vibrație 522
  - de densitate pentru viteză 521
  - densității de radiație 477 482
  - spline cardinală 496
  - stării de singlet 57 66 163 252
  - stări de triplet 56 163 252
- funcție de densitate 84 148u 252
  - de distribuție a vitezei 520
  - -- -- ,rotație-vibrație 526
  - -- -- ,coordonate interne 528
  - -- informație 34
  - -- partiție 173 326 526 545u
  - -- probabilitate 22 39 148
  - -- spin 54 60
  - -- undă atomică 97 235
  - -- undă strat deschis 106 146 221u
  - eveniment 91
  - gama 196
  - gauss primitivă 180
  - Hartree-Fock 97
  - Hermite 462
- funcție hidrogenoid 51 235
  - Laguerre 27 498
  - Legendre 27 498
  - lobara 179
  - triplet 56 164
  - variațională 96
  - ,dezvoltare în 409 494
  - ,localizare 210u
- funcții armonice cubice 179 195
  - -- sferice 167 171
  - ,corelație 135
  - geminale libere 97u
  - localizate 92
  - loje 95 98 102
  - spline 490 496
  - strat închis 73
- Gauss-Hermite, metoda cuadraturii 199 216 214
- generator independent 421
- geometrie standard 277
- Gillespie, teoria 134u
- gradient de potențial 168 399 402 406 415 423 440 443 489 501
  - ,operator 390
- hamiltonian, operator 21 141 150
- hamiltonianul clasic pentru reacții 334 512 515
  - -- -- vibrație 160
- Hammond, postulatul 348 361
- Hartree, ecuație 72
  - ,energie 73
  - ,simetria funcției de undă 73
- Hartree-Fock, ecuație 73u 143 220 228
  - ,energie 74 145u 161
  - ,funcție 97
  - ,generalizare 96
  - ,limita 182
  - ,metoda 73 216
  - ,metoda multiconfigurațională 84
  - ,metoda perturbatională cuplată 406 487
  - ,operator 143u 161 219
  - ,proiector 220 270
- Hellmann-Feynmann, forța 402u
- Herzberg, model pentru molecule diatomice 300
- heterociclii 365 372

- hibridi standard 189
- hidrocarburi 90 102 105
- hidruri 128
- hiperconjugare, model 306
- hipersuprafața DIM și LEPS 493 499 **548**  
nereactivă **489 500**  
— ,exemple 389 393u 397 401 550  
— ,fitare 390u 494 499 550
- Hoffmann, metoda 116 147 226
- HOMO, cel mai înalt orbital molecular ocupat 164
- increment pentru energia de legătură 312
- indiscernabilitate, principiu 33 39 58
- INDO, neglijare intermediară a acoperirii diferențiale 114 147
- inertie 448 452 **458** 508 526
- informație ,funcție 34 89  
— ,teorie și set de bază 183
- infraroșu **478**
- integrala variațională CI 83  
— — SCF 66
- integrale atomice **241**  
— — bielectronice 111 144 161 **210 243**  
— ielectronice moleculare **216 243**  
— — , calcul **194 210 216 235 247**  
— de acoperire 152 **197**  
— de atracție nucleară 203 235 242  
— de energie cinetică **198 235 241**  
— de repulsie aproximative 113  
— gaussiene **194 236 241**  
— în raport cu CGTO și GTO **194 235 241**  
— moleculare **216 247**  
— tip de aproximare 112  
— ,metoda cuadraturii 210 212 214  
— ,număr și simetrie 215u 243  
— ,ordinea canonică 215  
— ,proprietățile integralelor 148
- integrare diofantică 533
- interacție configurațională (CI) **81 148 152 249**  
— ,extrapolarea energiei 361  
— — sistem secular 83 251  
— coulombiană, repulsia 66
- interacție coulombiană și loja legăturii covalente 94  
— — , operator 73 110 161u  
— electrostatică 316  
— configurațională, efect asupra densității electronice 127
- inversie la amine 277 279
- ioni 315 320u  
— negativi 315 321 365  
— pozitivi 106 315 320
- IRP, cale de reacție intrinsecă **399 500 504 550**
- izomeri 276
- izomerizare 47 82 91 107 276u 373 375 398
- Koopman, teorema 81 104 113 164
- Lagrange, ecuația 436 501  
— multiplicator 228
- Laplace, operator 166  
— ,transformare **202**
- LCAO 74 77 144 152 175 218 229
- LCAO-SCF, energie totală 78 145u 162 229
- LCBO **102 105**
- LCSD 61 143 152 248u
- LCVO **102 108**
- legătură, analiza de populație **154 254 365**  
— ,concept 48 **85 135**  
— ,delocalizată **101 47**  
— ,densitate electronică 126  
— ,dipol electric 109  
— ,energie de disociere 169 311 316 319u  
— , — și reactivitate 372  
— ,formare 95  
— ,funcție de 179  
— — densitate **127 256 301**  
— în molecule **30 35 42**  
— de hidrogen 130  
— localizată și delocalizată **42**  
— ,loje de legătură 43 94 132  
— covalentă și dativă 95  
— ,lungime și set de bază 183  
— ,migrarea legăturii 367  
— ,orbital de legătură **102**  
— ,ordin de legătură 300  
— polară 94



- legătură, polaritatea legăturii 301  
 ,parametru de legătură 112  
 ,pseudoloje de legătură **294**  
 ,reprezentare delocalizată 101  
 ,— Linnett **282**  
 — ,reprezentarea legăturilor localizate **99**  
 — ,sarcină 109  
 — și funcția diferență de densitate 127  
 256 301  
 și unghi de legătură 47u 136  
 — ,tărie și acoperire 188  
 — unghi de legătură și orbitale hibride 191  
 — — — și repulsia Pauli 42
- LEPS, hipersuprafață **493 499 549**
- Levi Civita, matrice 448
- Lewis 42 282 291
- Linnett, teoria **282 287**
- LMO 93 230 233
- LMO și electroni de legătură 282
- LMO și metoda Boys **232 234 287 357**
- LMO și orbitale canonice 230 287
- LMO și regulile Lewis 293
- LMO și teoria lojelor 282
- localizabilitate **228**
- localizare **228 233 287**  
 — internă **230u**  
 — ,criteriu 93 **230**  
 — ,funcție **230u**  
 — ,moment de ordinul doi 93u 244  
 — ,proces **233**  
 — externă 232
- loja corpului atomic 43u 47 134  
 — — — reprezentare 98  
 — legăturii dative 95  
 — perechii neparticipante 47u 94 **98 134**
- loje artistică 134
- atomice 41  
 — de legătură 43 95 134  
 — și dimensiunea electronului 94  
 — ,distribuția sarcinii electronice 106  
 — ,funcții 96 98 102  
 — ,interacții 108  
 — ,partiție 35 41 43 46 87 89 125 **132u**  
 — ,teorie 35  
 — ,transferabilitate 102 **132**
- Löwdin, ortogonalizare 176 **187 219 244 266**
- masa izotopică 438  
 — redusă 523u 539
- matrice de densitate 153 222 252  
 — — — CI 153 252  
 — — — de ordinul doi 150 153  
 — — — — întâi 84 **148 252**  
 — — — HF 153  
 — — — în bază ortogonală 220  
 — — — UHF 222 272  
 — — transformare 235  
 idempotentă 220
- matricea atomică de densitate în aproximația CI 153 254  
 — — — — într-o bază ortogonală 219  
 — — — — SCF 111 220 145  
 152 157 163 229 268  
 — de densitate fără considerarea spinului 149 222  
 — — — redusă 149 222  
 — G. Wilson 438 455 459 501  
 — pătratică medie a amplitudinilor 469  
 — Z 277
- mecanism, statistic 324 479 501
- metoda Hückel extinsă EH 116 147 226  
 — Newton-Raphson 468 534 537  
 — UHF extinsă 74
- metode semiempirice **102 110u 121 147 226**
- model de interacție **474**  
 — experimental **412 413 422 486**  
 — — de ordinul doi **416 420**  
 430  
 — — — — întâi **416 417**  
 418 **428**  
 — — — , normalizare **416**  
 — statistic în reactivitate 339
- modelul în cruce 418  
 — independent 50  
 — — — , funcția de undă **61**  
 — — pentru molecule **61 65**  
 — — și indiscrenabilitatea 58  
 — particulei în cutie 165
- molecula diatomică 168
- moment conjugat 451 506 512 515  
 — de cuadrupol 159 200 244 255  
 — de dipol 80 127 **158 255**  
 — — — al legăturii 110  
 — — — și proprietățile radicalilor 360u  
 — — — și reactivitate 356 372

- moment de dipol, derivata 484 **486**
  - — — ,dezvoltare în serie Taylor 484
  - — — ,integrala **200** 243
  - — ordinul întâi al coordonatei de vibrație 468 474
- NDDO** 147
- nitrene 367
- nivel, model pentru atomi 53
- nivele, funcții 215
- normalizare, funcții de vibrație 463
  - orbitale atomice și gaussiene 198
- nucleofilicitatea radicalilor 360
- nucleu, densitate electronică la 127
  - vecinătate 32
- număr aleatoriu 533
  - cuantic 22 27
  - — de rotație 166 483 526
  - — — translație 165 483
  - — — vibrație 166 462u 526
  - de ocupare 146 153 222 253 272
- operator bielectronic 87 145 148
  - coulombian 73 110 161u
  - de schimb 73 110 161u
  - , proprietăți 149 **154** 161
  - , valoare medie 148 150
  - , interacție cimp molecular 480 486
  - , spectrul 21
- operatorul de spin 53u 146 **156** 220
  - energiei cinetice 141 385 460 466
  - energiei totale 20 150 162
  - gradient 390
  - Hamilton 141 150 385
  - Hartree-Fock 143u 161 216
  - Laplace 166
  - momentului de dipol **158**
  - monoelectronice 88
  - potențialului electrostatic **160**
  - SCF 72 110 **218**
- orbital atomic gaussian GTO 79 **177** **193**
  - îmbunătățit 69
  - canonic 144 230 268 272 287
  - direcțional 98
  - hibrid 98u 102 108 **188**
  - liant și antiliant 118
  - molecular 65 73u
  - natural 85 152 222 **232**
  - ortogonal 219u 244 267
  - pseudocanonic 223
- orbital Slater 113 **177** 185
  - , acoperire 226
  - , fitare prin cele mai mici pătrate 80
  - , mărime 88u 359
  - , ortogonalizare 176 **185** 187 219 244 266
  - , simetrie 117
- orbitale atomice **50** 59 **66** 69 78 144 180 **176**
  - — hibride 98 101 108 **188**
  - —, normalizare 198
  - — ortogonală 185 219 220 **215**
  - corespondențe 226
  - echivalente 117
  - gaussiene sferice difuze (FSGO) 179
  - contractate de tip gaussian (CGTO) 79 179 180 194 237 259
- ortogonalitate, condiție de 97
- ortogonalizare canonică 176 188 219 244
  - Löwdin 176 187 219 244 266
- ortogonalizare Schmidt 185
- ozon 365
- parametrii de activare în teoria ciocnirilor 338 542 545 554
  - — — TST 328u 338 349
  - — — 355 364
- parametrizare CDNO 112
- parametru de ciocnire 519 525
  - — — ,alcatorizare 535
- partiție virială 132
- PCILO 102 116
- pereche neparticipantă, reactivitate 372 377
  - —, reprezentare Linnell 284
  - —, reprezentare LMO 293u
- piologie 116 119 147
- polaritate, legătură 301
  - , radical 361
- populația nivelului de energie 479
- populație locală 233
  - , analiză Mulliken 154u 254 356
  - , locală 233
- populații atomice **154** 255
- postulat, Hammond 348 361
- potențial, gradient 391 399 402 406 415 423
  - 440 443 489 501
  - anarmonic 460 472
  - anti-Morse 490 493

- potențial armonic 167 390 439 450 454 **461**  
**472**  
 — dependent de timp 479  
 — diatomic 489  
 — electrostatic 160 257  
 Morse 168 490 493  
 — Scrocco 160 257  
 —, anizotropie 499  
 —, barieră de 276 338 340 398 539  
 555  
 —, corelație 363 372  
 —, derivata 390 399 402 415  
 —, dezvoltare polinomială 415 450 454  
 460 471 492 505  
 —, Hooke 167  
 —, integrale 203 235 241  
 —, noțiunea de suprafață 32 142 323  
 387  
 —, operator 21 142 385  
 principiul acoperirii maxime 188  
 — de indiscernabilitate 33 39  
 Pauli 39  
 superpoziției 479  
 probabilitate, eveniment 34 37 51 125 134  
 140  
 probabilitate, funcție 22 39 149  
 — de radiație 479  
 — reacție 323 336u  
 — tranziție 479  
 —, funcție nucleară 64  
 procedeu iterativ 219  
 — SCF 227 245u  
 proces aleatoriu 534 539  
 — de localizare **234**  
 — elementar 324 398  
 program simplex 417 **428**  
 programul compus 420  
 — Doehlert 422 **430**  
 proiecție maximă 188  
 —, operator de spin 60  
 proiector în subspațiul Hartree-Fock 220 268  
 propagator predictor-corector 515  
 propagărilor 365 377  
 proprietăți aditive 47 88  
 — și set de bază optimizat 181 183  
 — termodinamice 170 306 348u  
 —, invarianță și transformare unitară  
 230  
 pseudo-orbital canonic 223  
 pseudoloja corpului atomic 294  
 pseudoloje, aproximație **294**  
 și număr mediu de electroni 294  
 297  
 — pereche de electroni 297  
 —, centroid 294 298  
 —, dispersie 295 298  
 —, volum 294 297  
 punct de extrem clasic 468 528 536 538  
 — inflexiune 525  
 — staționar în densitatea electronică 127  
 132  
 — — și calea de reacție **399 500**  
 —, căutare **424 427 428 431u 434**  
 —, condiții 497  
 —, invarianță **390 399 500**  
 QCPE 78 147 277  
 radical centrat pe un atom 302 304u 317  
 radicali, recombinație 320  
 — delocalizați 302u  
 localizați 302 304  
 radicali metil substituiți 318  
 — persistenți 320  
 —, model 305  
 —, clasificare 319  
 —, configurație 319  
 —, nucleofilicitate și electrofilicitate 360  
 —, polaritate 360  
 —, stabilitate **314**, 317 321  
 reactanți 398  
 reacție cu extracție de hidrogen 330 342 362  
 — de adiție 399  
 — — izomerizare 276 373 375 398  
 — — schimb izotopic 331  
 — izodesmică 309  
 — nucleară 28  
 — permisă de simetrie 366  
 —, atomizare 315  
 —, cale de 276 365 394 398 **399 500 551**  
 —, — — reacție și hipersuprafața de  
 energie potențială 504  
 —, ciocniri 336u 398 518u 554  
 —, coordonata de 276 304 307 552  
 —, disociere 399  
 —, exotermicitate și distanță 347  
 —, mod 324  
 —, normală și inversă 370 372  
 —, probabilitate de 323 336 338 376  
 —, rearanjare 399  
 —, recombinație 307 316

- reacție, secțiune eficace 334 337 531 **531** 538  
     544 557  
 reacții concertate 365 378  
     — cu o singură etapă 324 398  
     — de ciclizare 373 375  
     — de cicloadiție 365  
     — elementare 324 398  
     — și regiochimie 365u 370 372  
 reactivitatea dublei legături 365 376 377  
 regiochimie 366 370  
 regiune nucleofilă 160  
 regula de comutare pentru operatorul de spin  
     54  
     — dublului cuartet 284  
     — Hückel 301  
     — lanțului 400 489 495  
     — Lewis 291  
     — octetului 283  
 reguli de selecție în vibrație **483**  
 regulile Slater 143 152 249  
 RHF 73 143 233  
     — și funcțiile de spin 145 223 272  
     —, exemplu 238 266  
     —, schema logică 229 238  
         , strat deschis 145 220  
 rotație, corecție 171  
     —, nivele de energie 166 262 526 536u  
     —, orbital 233  
 rotație-vibrație 142 526  
     — ,aleatorizare 539  
     — ,aproximație clasică 445  
     — ,funcție de densitate 526  
     — ,molecule diatomice 166u 265  
 rotator rigid 166  
     —, simetrie 526  
 Rys, metoda cuadraturii 209 213  
 sarcină atomică 112 155 254  
     — — și reactivitate 370 372  
     — ,corelație de 283  
     — integrală de acoperire 231  
 SCF **66** 143 219  
     —, convergență **222** 224 227  
     —, exemplu 235 238 266 269  
     —, extrapolare **224**  
     —, matricea de densitate atomică 111 145  
         152 157 163 229 268  
     —, metoda pentru molecule 73 145  
     —, operator 70 110 219  
 SCF, schema logică **227**  
     , sistem secular 76 103 143 219 246  
     —, vectori de pornire 226u 245  
 Schmidt, ortogonalizare **185**  
 Schrödinger, ecuație 21 23 26 30 32 35 50  
     61 71 142 165 322 385  
 Scrocco, potențial **160** 257  
 secțiune eficace 334 337 531 **543** 538  
 semiperioada de vibrație 336 538  
 semitransformată integralei bielectronice 216  
 separare signa-pi **116**  
 separarea mișcărilor 165u 460 483 526  
 set de bază acoperire 226  
     — —, alegere pentru molecule **181u**  
         **255** 261  
     — — — contractat 79 **179u** **194** 197 237  
         259  
     — — — de valență scindat 180 269  
     — — — dublu zeta 69 180  
     — — — extins 78  
     — — — în spațiul Hartree-Fock 148 176  
     — — — — Hilbert 62  
     — — — minimal 67 72 199 259  
     — — — optimizat pentru o anumită pro-  
         prietate 182u  
     — — — ortogonal **185** 219 220 **214**  
     — — — polarizat 180  
     — — — proprietăți 175 181  
     — — — și densitate electronică 129  
     — — — și lungimea legăturii 183  
     — — — și populații Mulliken **154**  
 simetrie de tip pi 117  
     —, coordonată de 433  
     —, în dezvoltarea funcțională 494  
     —, în funcție Hartree-Fock 73  
     —, în integralele atomice 215  
     —, orbital de 118 300  
     —, reacție permisă de 366  
     —, rotator 526  
     —, spațiu 37  
     —, spațiu și spin 33 56  
 sistem de coordonate și calea de reacție 399  
     — secular pentru vibrații 467 474  
     — —, CI 83 251u  
     — —, SCF 76 103 110 143u 219  
         267  
 Slater, determinant 61 73 82 143 145 248  
     —, orbital **66** 79 113 **177** 185  
     —, reguli 143 152 249

- spațiu Hilbert 20 67 82  
 —, diviziune în loje 33 41 43 46 87 89  
     132a  
 —, partiție Bader 132  
 —, sistem fixat în 445 483 506  
 spectru, molecule diatomice 169  
 spectru vibronic **477**  
 spin, concept 38  
 —, corelație 283  
 —, funcție de 54 60  
 —, funcție de densitate 157 222 301 356  
 —, matrice de **60**  
 —, operator de 53u 53 146 157 220 272  
 —, operator de proiecție 60  
 —, orbital 60 143 146 271  
 —, polarizare 306  
 —, reguli de comutare 54  
 —, simetrie 33 56  
 —, stare în aproximația SCF 145 220 272  
 stabilitate, concept 313  
 stare de referință în chimia cuantică 170  
 — de tranziție 276  
 — — —, asemănarea cu reacții  
     392  
     —, structură **394** 552  
 — staționară 23 27 31  
 — termodinamică standard 306 327  
 stereospecificitate 366  
 stocastică, aproximație pentru constanta de  
 viteză 340  
 strat deschis 145u 220 283  
 strat închis 61 73 143 266 283  
 structura electronică a moleculelor 42–48  
     **132 280**  
 supermolecula 392  
 superpoziție, principiu 479  
  
 Taylor, serie 415 450 454 460 471 481  
 temperatura critică 33 350 353 354  
 tensiune de ciclu 313  
 teorema Eckart 67 84  
 — Koopman 81 104 113 164  
     McDonald 109  
 — produsului gaussian **194**  
 — produsului pentru funcții gauss **194**  
     virialului 29 **132**  
 teoria ciocnirilor **333** 334 338 490 **519**  
 — Gillespie 134u  
 — informației și setul de bază 183  
     Linnett **282**  
 teoria lojelor 35  
 — perturbațiilor 102 385 407 463u 473  
     486  
 — reactivității **322** 338  
     rezonanței **283**  
 — stării de tranziție **325**  
 termeni de distorsionare 449 453  
 termodinamica statistică 170 263  
 test Fisher 412  
 traiectorie clasică în spațiul fazelor 517 **552**  
 — în spațiul fazelor 335 **515** 517 **552**  
 transformare de coordonate 387 **399** 489 505  
     509 511  
     Laplace **202**  
     pe jumătate 216  
     similară **444**  
     unitară 93 391 400 500  
 translație 142 165 171 521 545  
 tranziție electrică dipolară 483  
 —, probabilitate **479**  
 tratarea cuantică a reacțiilor **322** 338  
 TST **325** **339** 342 354  
 — exemple 335 345 367 374 376u  
 — și parametri de activare a ciocnirii **545**  
     555  
 UHF 74 145 220 267 287  
 — proiecție pe subspațiul RHF 220 272  
 — proiectat 74  
 — și starea de spin 220 272  
 unghiul umbrelă 347  
 unghiuri de legătură 47 48 136  
 — Euler 415 507  
 unități atomice 440 472 538  
  
 valori proprii  $L^2$  38  
 varianța 412u  
 variație 70  
 vecinătatea atomilor în molecule 43  
 vector de probă SCF 226 **245** 268  
 vibrație 142 165 167 **264** **445** 526  
 —, abordare armonică clasică **436**  
 —, anarmonicitate 168 **461** **463** 466 485  
 —, corecție 171  
 —, ecuație 436 445 460  
 —, de combinație 463 485  
 —, frecvență clasică/cuantică 463  
 —, —, exemple 308 344 346 456  
     470

vibrație, frecvență imaginară 330 332 341 345

—, funcție de distribuție 527

—, — — undă 461 466

—, integrală de 465 467

—, număr cuantic 167 462u

, reguli de selecție **483**

—, sistem secular 467 474

viteza de tranziție în IR **478**

viteza selectată 521

unghiulară 445 507

volum molecular 295 298

Wilson, matrice 438 455 472 501

X $\sigma$ , metoda 102

ZDO 111 121

ZPE 171 264 275 306 327 338 526

# Indice de substanțe

Numerele tipărite cu caractere aldine se referă la reacții chimice.

- $Al^{2+}$ , 41  
 $B$ , 11u  
 $BC_3H_5$ , 48  
 $BH$ , 128, 132, 134, 296u,  
 $BH_3$ , 91u, 99, 115  
 $BH_4N$ , 95  
 $BH_6N$ , 80, 95, 297u  
 $BO$ , 299  
 $B_2$ , 126, 288, 299  
 $B_2H_6$ , 16u, 101  
 $Be$ , 41, 97, 113u, 129  
 $BeF_2$ , 129  
 $BeH$ , 99, 128, 138  
 $BeH_2$ , 132, 133, 297u  
 $BeO$ , 1u  
 $Be_2$ , 299  
 $Br$ , 334  
 $BrK$ , 334  
 $Br_2$ , 334  
 $C$ , 69, 79, 113u, 288  
 $CCl_3$ , 318u  
 $CCl_3^+$ , 320  
 $CCl_3^-$ , 321  
 $CFH_2$ , 318u  
 $CFH_2$ , 320  
 $Cl$ , 11, 115  
 $CF_2H$ , 318  
 $CF_2H$ , 320  
 $CF_3$ , 318u  
 $CF_3^-$ , 321  
 $CF_3^+$ , 321  
 $CF_2H$ , 311  
 $CH$ , 100, 116, 128, 288  
 $CHN$ , 80, 291, 309, 317, **370**  
 $CHNO$ , **370**, 389  
 $CHO$ , 291, 318  
 $CH_2NO_2$ , 397  
 $CH_2N_2$ , **366u**  
 $CH_2N_2$ , **373u**  
 $CH_2O$ , **370**  
 $CH_3$ , 158, 305, 309, 318u, 342u, 349u, 355,  
 362  
 $CH_3$  (substituit), 318  
 $CH_3^+$ , 315, 321  
 $CH_3^-$ , 315, 321  
 $CH_7N$ , **370**  
 $CH_3NO$ , 131, **369u**, **371**  
 $CH_3NO_2$ , **378**  
 $CH_3O$ , 318u  
 $CH_3O^+$ , 321  
 $CH_3O_2$ , 318u  
 $CH_4$ , 44, 47, 99, 115, 154, 156, 189, 215, 282,  
 297u, 309, 342u, **500**  
 $CH_4N$ , 318u  
 $CH_4N^+$ , 321  
 $CH_4O$ , 297u  
 $CH_4^+$ , 19, 356  
 $CH_5N$ , 2, 6, 297u  
 $CH_5O^+$ , 346, 356  
 $CH_6N$  ( $\pi$ ), 346, 356  
 $CN$ , 115, 286, 288u, 300, 302, 308u, 318 u,  
 $CN^+$ , 126, 345  
 $CN^-$ , 286, 290u, 300, 316, 321  
 $CNO$ , 291  
 $CNO$ , 292  
 $CN_2^{2-}$ , 292

CO, 81, 127, 286, 291, 299, 300  
 CO<sup>+</sup>, 286, 289  
 CO, 290  
 CO<sub>2</sub>, 115, 292  
 CO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 291  
 C<sub>2</sub>, 126, 291u, 299, 300  
 C<sub>2</sub><sup>2-</sup>, 286, 291  
 C<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>, 316, 320  
 C<sub>2</sub>F11N, 318u  
 C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 316  
 C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, 115  
 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>I<sub>2</sub>, 316  
 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, 316, 320  
 C<sub>2</sub>I<sub>1</sub>, 318u  
 C<sub>2</sub>NH<sub>11</sub>, 368  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, 194, 297u  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N, 318u  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sup>+</sup>, 320  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, 321  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>NO, 318u  
 C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>NO, 321  
 C<sub>2</sub>I<sub>3</sub>, 318u  
 C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>N, 312  
 C<sub>2</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 318u  
 C<sub>2</sub>I<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, 375u  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 116, 297u, 366, 368u, 371  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (substituit), 317  
 C<sub>2</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 368  
 ciclo-C<sub>2</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O, 369u  
 C<sub>2</sub>I<sub>4</sub>O, 370  
 C<sub>2</sub>I<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 317  
 ciclo-C<sub>2</sub>I<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, 366, 371  
 C<sub>2</sub>I<sub>5</sub>, 307, 318u  
 C<sub>2</sub>I<sub>5</sub><sup>+</sup>, 321  
 C<sub>2</sub>I<sub>5</sub><sup>-</sup>, 321  
 ciclo-C<sub>2</sub>I<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 370  
 C<sub>2</sub>I<sub>5</sub>O, 318  
 C<sub>2</sub>I<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 318  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 115, 192, 297u, 316, 309, 316  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (substituit), 316  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, 136  
 C<sub>2</sub>I<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 316  
 C<sub>2</sub>I<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, 316  
 C<sub>2</sub>H<sub>7</sub> (<sup>+</sup>), 346, 356  
 C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, 316  
 C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 307u, 311u, 315  
 C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 312  
 C<sub>3</sub>I<sub>3</sub>, 365  
 C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N, 368

C<sub>3</sub>I<sub>5</sub>NO, 317  
 C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO, 318  
 ciclo-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>, 130, 131  
 C<sub>3</sub>I<sub>5</sub>, 318u  
 C<sub>3</sub>I<sub>5</sub><sup>+</sup>, 321  
 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, 321, 365  
 ciclo-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO, 370  
 C<sub>3</sub>I<sub>6</sub>, 368  
 ciclo-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, 368u  
 ciclo-C<sub>3</sub>I<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, 370  
 C<sub>3</sub>I<sub>7</sub>, 318  
 C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 321  
 ciclo-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 369u, 371  
 ciclo-C<sub>3</sub>I<sub>7</sub>O, 370  
 C<sub>3</sub>I<sub>8</sub>, 105, 107, 109  
 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N, 318u  
 C<sub>3</sub>I<sub>6</sub>N<sup>+</sup>, 321  
 C<sub>3</sub>I<sub>1</sub>N<sub>2</sub>, 318u  
 C<sub>3</sub>I<sub>1</sub>N<sub>2</sub><sup>-</sup>, 321  
 C<sub>4</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 317  
 C<sub>4</sub>I<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 318  
 C<sub>4</sub>I<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 316  
 ciclo-C<sub>4</sub>I<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, 368  
 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 276  
 ciclo-C<sub>4</sub>I<sub>8</sub>N<sub>9</sub>, 368  
 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 318  
 C<sub>4</sub>I<sub>9</sub><sup>+</sup>, 321  
 C<sub>4</sub>I<sub>9</sub>O, 318  
 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 105, 107, 316  
 C<sub>5</sub>I<sub>5</sub>, 318u  
 C<sub>6</sub>I<sub>5</sub><sup>-</sup>, 321  
 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, 105  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 318u  
 C<sub>6</sub>I<sub>5</sub><sup>-</sup>, 321  
 C<sub>6</sub>I<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 116  
 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, 316  
 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, 105, 316  
 C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, 105  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 318u  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, 321  
 C<sub>7</sub>I<sub>7</sub>, 321  
 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, 105, 316  
 C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, 105  
 C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, 105  
 C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, 316  
 Cu<sup>2+</sup>, 41  
 carbanion, 315, 321  
 carbocation, 315, 321  
 ClCs, 339  
 ClH, 334



$\text{CHIO}_2$ , 292  
 $\text{ClHO}_3$ , 292  
 $\text{ClNa}$ , 339  
 $\text{ClO}_2$ , 291  
 $\text{Cl}_2\text{H}_2$ , 324  
 $\text{Cl}_2\text{O}$ , 136  
 $\text{Cs}$ , 339  
  
 $\text{D}$ , 263, 331u, 335, 338u, 389, 517, 548  
 $\text{DFH}$ , 389, 394, 491, 503, 548  
 $\text{DII}$ , 263, 331u, 335, 328u, 517, 538, 548  
 $\text{D}_2$ , 263, 331u  
dipolarofil, 365  
dipol, 1,3-dipol, 365  
dipol, 1,5-dipol, 373  
  
 $\text{F}$ , 113u, 288, 321, 343, 517, 548  
 $\text{F}^-$ , 41, 284  
 $\text{FD}$ , 548  
 $\text{FII}$ , 81, 128, 160, 184, 284, 295u, 302, 343u, 319u, 389, 491, 500, 518, 524u, 538u, 548  
 $\text{FLI}$ , 116, 129  
 $\text{FN}$ , 299u  
 $\text{FO}$ , 290, 299u, 305, 318  
 $\text{F}_2$ , 82, 126, 286, 299u  
 $\text{F}_2\text{O}$ , 115, 136, 292  
  
 $\text{II}$ , 113u, 235, 331u, 335, 338u, 342, 518, 548  
 $\text{III.I}$ , 77u, 99, 116, 128, 215, 297u, 302  
 $\text{IIN}$ , 128  
 $\text{IINO}$ , 291, 312, 370  
 $\text{IINO}_3$ , 293  
 $\text{IIO}$ , 128, 305, 318u, 342u, 344, 349u, 378  
 $\text{IIO}_3\text{S}$ , 292  
 $\text{II}_2$ , 35, 65, 74, 81, 115, 215, 299, 344, 349u, 388, 470, 491, 524u, 527, 538  
 $\text{II}_2^+$ , 61  
 $\text{II}_2\text{Ie}$ , 499  
 $\text{II}_2\text{N}$ , 305, 318u, 343u, 349u  
 $\text{II}_3\text{NO}$ , 303  
 $\text{II}_2\text{N}_2$ , 291  
 $\text{II}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , 292, 300  
 $\text{II}_2\text{O}$ , 48, 80, 115, 136, 160, 266, 297u, 433, 437u, 454, 500  
 $\text{II}_3\text{O}_2$ , 215  
 $\text{II}_3$  ( $^+$ ), 335  
 $\text{II}_3\text{N}$ , 48, 80, 94, 99u, 136, 160, 297u, 343u, 349u  
 $\text{II}_3\text{N}_2$ , 306

$\text{II}_4\text{N}$ , 48  
 $\text{II}_4\text{N}_2$ , 291  
 $\text{IHe}$ , 21, 50, 66, 82, 87u, 102, 499  
 $\text{IHe}_2$ , 299  
heterociclu 365, 373  
hidrocarbură 90, 102, 105

ioni negativi 315, 321, 365  
ioni pozitivi 106, 315, 321

$\text{K}$ , 334

$\text{Li}$ , 40, 113u  
 $\text{Li}_2$ , 42, 115, 126, 299

moleculă saturată 102u

$\text{N}_3$ , 69, 113u, 288  
 $\text{NO}$ , 286, 291, 299u, 304  
 $\text{NO}^+$ , 286, 291  
 $\text{NO}^-$ , 286  
 $\text{NO}_2$ , 291, 302  
 $\text{NO}_2$ , 292  
 $\text{NO}_2^-$ , 292  
 $\text{NO}_3$ , 290  
 $\text{N}_2$ , 81, 126, 127, 129, 286, 291, 300  
 $\text{N}_2^+$ , 286, 289, 291, 299, 300, 303  
 $\text{N}_2\text{O}$ , 292, 369u  
 $\text{N}_2\text{O}^-$ , 292  
 $\text{N}_2\text{O}_2$ , 292  
 $\text{N}_2\text{O}_4$ , 302  
 $\text{N}_3^-$ , 291u  
 $\text{Na}$ , 339  
 $\text{Ne}$ , 283  
 $\text{Nc}_2$ , 299

$\text{O}$ , 69, 82, 288  
 $\text{O}_2$ , 81, 126, 286, 287u  
 $\text{O}_2^+$ , 115, 286, 290, 293, 300  
 $\text{O}_2^-$ , 286, 290, 293, 300  
 $\text{O}_2^{2-}$ , 291  
 $\text{O}_3$ , 115, 292, 365, 371

parafine 102u

$\text{Rb}^+$ , 41

substituit — etan 316  
— etilenă 316u  
— radical metil 318

# Lista abrevierilor curente

- AO, orbital atomic
- BDE, energia de disociere a legăturii
- BF, sistem fixat pe moleculă
- BO, Born-Oppenheimer
- CF, funcție configurațională
- CGTO, orbital contractat de tip gaussian
- CI, interacție configurațională
- CIPSI, interacție configurațională prin perturbare iterativă de ordinul doi
- CMO, orbital molecular canonic
- CNDO, neglijare completă a acoperirii diferențiale
- CSF, funcție configurațională de stare
- DIM, (sistem de) doi atomi în moleculă
- DM, matrice de densitate
- EA, afinitate pentru electron
- EH, extended Hückel sau Hückel generalizată
- FSGO, orbital sferic difuz de tip gaussian
- GTO, orbital de tip gaussian
- HF, Hartree-Fock
- HFF, forță de tip Hellmann-Feynman
- HFR, Hartree-Fock-Roothaan
- HOMO, cel mai înalt orbital molecular ocupat
- INDO, neglijare intermediară a acoperirii diferențiale
- INO, orbital natural iterativ
- IP, potențial de ionizare
- IR, infraroșu
- IRP, cale de reacție intrinsecă
- LCAO, combinație liniară de orbitale atomice
- LCBO, combinație liniară de orbitale de legătură
- LCDS, combinație liniară de determinanți Slater
- LCVO, combinație liniară de orbitale de valență
- LEPS, London-Eyring-Polanyi-Sato
- LMO, orbital molecular localizat
- LUMO, cel mai jos orbital molecular liber
- MINDO, INDO modificat
- MO, orbital molecular
- NC, coordonate naturale
- NDDO, neglijare a acoperirii diferențiale diatomice
- NO, orbital natural
- PLCLO, interacție configurațională perturbativă asupra orbitalelor localizate
- PCSO, spin orbital pseudocanonic
- PES, suprafață de energie potențială
- PPP, Pariser-Parr-Pople
- QCPE, Quantum Chemistry Program Exchange
- RHF, metodă Hartree-Fock restrictivă
- RPW, cale de reacție

SCF, metoda cimpului selfconsistent  
SE, energie de stabilizare  
SF, sistem de coordonate fix  
SNC, coordonate seminaturale  
SO, spin-orbital  
SOMO, orbital molecular simplu  
ocupat  
STO, orbital de tip Slater

TST, teoria stării de tranziție  
UHF, metoda Hartree-Fock neres-  
trictivă  
WF, funcție de undă  
WFF, forța corespunzătoare func-  
ției de undă  
ZDO, acoperire diferențială nulă  
ZPE, energie de zero

Redactor : HENRIETTE TURCU  
Tehnoredactor : SILVIA DEOCLEȚIAN  
Coperta de : EUGEN STOIAN

---

*Bun de tipar : 10.03.1988. Format :*  
*16/70×100. Coli de tipar : 36,50 C. Z. pen-*  
*tru biblioteci mari : 530.145.6:541.6,*  
*541.6:530.145.6, 539.2:530.145.6 C. Z. pentru*  
*biblioteci mici: 530.145.6.*

---



cd. 361. I. P. Informația  
str. Brezoianu nr. 23—25,  
București.

